ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSSLICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B., E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN PASADENA, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN ROSTOCK, R. WEGSCHEIDER IN WIEN SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR DER UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

CI. BAND, 5./6. HEFT

MIT 27 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1922

Ausgegeben am 30. Juni 1922

Inhalt.

Seite

G. v. Hevesy, Über die Auflockerung von Kristallgittern. Mit 1 Figur im Text . . 337

Nikolai Schilow und *Lidia Lepin*, Adhäsionskräfte in Lösungen. III. Studien über die Verteilung von Stoffen zwischen zwei Lösungsmitteln. Mit 15 Figuren im Text 353

H. G. Grimm, Zur Frage des Baues der Ionen der seltenen Erden 403

H. G. Grimm, Periodisches System der Atomionen 410

Fritz Weigert, Über die Absorption und Dispersion der Strahlung 414

Fritz Paneth und *Walter Vorwerk*, Über eine Methode zur Bestimmung der Oberfläche adsorbierender Pulver. Mit 9 Figuren im Text 445

Fritz Paneth und *Walter Vorwerk*, Über die Dicke der adsorbierenden Schicht bei der Adsorption von Farbstoffen an Kristallen. Mit 1 Figur im Text. . . . 480

Josef Holluta und *Nikolaus Weiser*, Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. II. Die Reaktion Permanganat-Ameisensäure in neutraler Lösung 489

Julius Meyer und *Walter Friedrich*, Über Bariumschwefelsäure und Bariumselensäure. Mit 1 Figur im Text 498

C. N. Hinshelwood und *E. J. Bowen*, Über die Geschwindigkeit chemischer Umwandlungen fester Stoffe 504

Bücherschau.

H. Weyl, Raum, Zeit, Materie. 4. Aufl. 506

Über die Auflockerung von Kristallgittern.

Von

G. v. Hevesy.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 30. 3. 22.)

1. Bei der Betrachtung von Kristalleigenschaften kommt man häufig mit der Annahme aus, dass die Atome in einzelnen Punkten des Gitters festgelegt sind, bzw. um ihre Ruhelage harmonische Schwingungen ausführen. Diese Betrachtungsweise zeigt sich jedoch in vielen Fällen als unzulänglich. Bereits um die thermische Wärmeausdehnung der Körper erklären zu können, musste Debye[1]) annehmen, dass die Atome um ihre Ruhelage unsymmetrische Schwingungen ausführen, dass also das Hooksche Gesetz, wonach die Kräfte, welche die einzelnen Atome in ihre Gleichgewichtslage zurückziehen, ihrer gegenseitigen Abstandsänderung proportional sind, nicht strenge gilt. Er verallgemeinert das Hooksche Gesetz durch Hinzunahme höherer Potenzen der Abstandsänderung derart, dass zur Annäherung der Atome aneinander ein grösserer Kraftaufwand nötig ist als zur Vergrösserung ihres Abstandes, was dann zur Folge hat, dass mit zunehmender Schwingungsenergie, also mit zunehmender Temperatur, die gegenseitigen Abstände der Atome wachsen, der Körper also sein Volumen vergrössert. Dieselbe Betrachtungsweise führte auch zu einem befriedigenden Verständnis der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitfähigkeit in festen Körpern. Ganz neuerdings hat dann Born[2]) gezeigt, dass zur Erklärung der Wärmeausdehnung sowie der Pyroelektrizität die Ausgestaltung des

[1]) Vorträge über die kinetische Theorie der Materie und Elektrizität 1914, S. 19.

[2]) Zeitschr. f. Physik 7, 217 (1921); M. Born und E. Brody, Zeitschr. f. Physik 6, 132, 140 (1921).

Hookschen Gesetzes mit einem Glied ausreicht, während es bei der Behandlung der dielektrischen, piezoelektrischen und elastischen Konstanten notwendig ist, noch ein weiteres Glied in Betracht zu ziehen, dass also die thermischen Parameter verschiedene Grössenordnung haben bezüglich des Grades, in dem die Abweichungen der Atomkräfte vom Hookschen Gesetz in sie eingehen. Ferner haben Born und Brody[1]) die Frage aufgeworfen, welche Folgen das Anwachsen der Schwingungsamplitude der Atome über den Bereich hinaus, in dem Proportionalität zwischen Ausschlag und zurückziehender Kraft besteht, auf den Wert der Atomwärme der festen Körper bei hoher Temperatur hat. Sie kommen zu dem Schluss, dass die Atomwärme bei konstantem Volumen im Gebiet der klassischen Theorie nicht durch $3R$ dargestellt wird, sondern durch

$$C_v = 3R(1 - 3\sigma RT).$$

Ein Absteigen der Atomwärme über den Dulong-Petitschen Wert ist demnach nach ihrem Resultat in allen Fällen zu erwarten, wo σ, das eine Funktion der Schwingungszahlen ist, einen möglichst grossen negativen Wert hat. Physikalisch ist dieses gleichbedeutend mit einem Verlangen nach grossen Ausdehnungskoeffizienten und einer kleinen charakteristischen Frequenz bzw. charakteristischen Temperatur Θ. Anschauungen, die weiter unten entwickelt werden sollen, führen zu demselben Schluss, sowie dazu, dass überhaupt kein Schmelzen eines festen Körpers stattfinden kann, ohne dass vorher der Dulong-Petitsche Wert der Atomwärme überstiegen worden sei, wenn nur der Schmelzpunkt, wie nahezu stets, im Gebiet der klassischen Theorie liegt[2]).

Born und Brody haben zur Prüfung des von ihrer Theorie geforderten linearen Anstieges der Atomwärme mit der Temperatur Messungen an Platin herangezogen[3]). In der Fig. 1 haben wir die für Kalium und Natrium gefundenen Werte aufgezeichnet, sowohl die von Protz[4]) gefundenen wie die von Eastman und Rodebush[5]) festgestellten. Die letzteren Beobachter finden zwar Werte, die sich von den Protzschen ziemlich unterscheiden, in beiden Fällen ist jedoch der Gang der Kurven deutlich linear in bester Übereinstimmung mit

[1]) Loc. cit.; ferner Zeitschr. f. Physik 8, 205 (1922).

[2]) Solche Ausnahmen bilden z. B. Argon, das bei 88° als schmelzend eine Atomwärme von nur 5·66 cal. in festem Zustand aufweist, und Wasserstoff, dessen Molekularwärme knapp oberhalb seines Schmelzpunktes nur 3·6 cal. beträgt.

[3]) Vgl. auch A. Magnus, Zeitschr. f. Physik 7, 141 (1921).

[4]) Ann. d. Physik 31, 146 (1910).

[5]) Journ. Amer. Chem. Soc. 40, 496 (1918).

der Folgerung von Born und Brody. Dieses Ergebnis beansprucht besonderes Interesse, weil sich die Messungen bis zum Schmelzpunkte erstrecken, ferner erlaubten hier die Kenntnis von Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität die Berechnung von C_v, während wir uns in den meisten Fällen mit den C_p-Werten begnügen müssen, deren Kenntnis uns über die Überschreitung des Dulong-Petitschen Wertes nur annähernd zu informieren vermag. In der Fig. 1 ist als Ordinate bereits die Überschreitung des Dulong-Petitschen Wertes eingetragen.

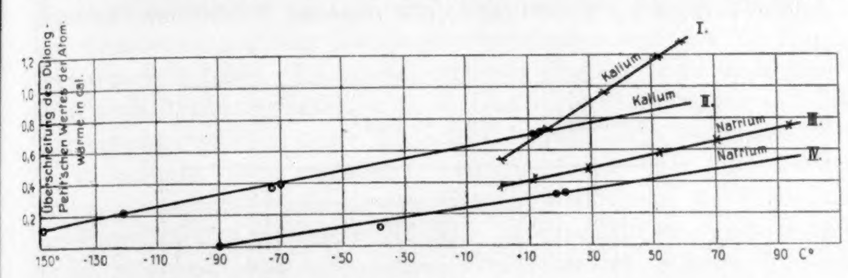


Fig. 1.

Die Überschreitung des Dulong-Petitschen Wertes der Atomwärme.
I. und II. beziehen sich auf Messungen von Protz, III. und IV. auf Messungen von Eastman und Rodebush.

Aus dieser ist der Integralwert der Überschreitung des Dulong-Petitschen Wertes leicht zu ermitteln. Wir finden für diese Wärmetönung, die wir mit Rücksicht auf die weiter unten angeführten als Auflockerungswärme bezeichnen wollen, die folgenden Werte:

	Kalium	Natrium
Atomare Auflockerungswärme { nach Eastman und Rodebusch .	100 cal.	50 cal.
Atomare Auflockerungswärme { nach Protz	66 „	64 „
Atomare Schmelzwärme[1]	530 „	410 „
Atomarer Energiegehalt am Schmelzpunkt[2]	1900 „	1900 „

Die Auflockerungswärme, d. h. der Integralwert der den Dulong-Petitschen Wert übersteigenden Werte der Atomwärmen beträgt bei den Alkalimetallen rund 15 % der Schmelzwärme und etwa 4 % des gesamten Energieinhaltes des festen Körpers am Schmelzpunkt.

[1] Bernini, Physik. Zeitschr. 7, 168 (1906).

[2] Berechnet nach R. Ladenburg und R. Minkowski, Zeitschr. f. Physik 8, 137 (1921).

Ähnlich wie der klassische Wert der Atomwärme der Elemente wird auch der der Molekularwärme von Verbindungen bei hohen Temperaturen überschritten. Diese für unsere weiteren Erörterungen wichtigen Grössen sind leider nicht mit der erforderlichen Genauigkeit bekannt, auch gelingt die Umrechnung der ermittelten C_p-Werte mangels der erforderlichen Daten nicht. Immerhin zeigt die folgende Zusammenstellung klare Andeutungen der Überschreitung der von der klassischen Theorie geforderten Molekularwärme, dessen Wert ja im Falle einer binären Verbindung 2 · 5·96 cal. eines ternären 3 · 5·96 usw. betragen sollte.

Substanz	Temp. in Grad	$\frac{C_p}{n}$
$AgCl$	371—445	14/2
$AgBr$	316—430	14/2
$TlCl$	350—427	14/2
$PbCl_2$	265—495	22/3
PbJ_2	160—315	20/3
ZnS	0—100	11/2
Ag_2S	15—100	20/3
Cu_2S	190	25/3
CaO	1090	12/2—15/2
MgO	1410	15/2

2. Bei allen bisherigen Erörterungen wurde die Möglichkeit nicht in Betracht gezogen, dass es bei den asymmetrischen Schwingungen der Atome um ihre Ruhelage zu derart extremen Elongationen kommen kann, dass das schwingende Teilchen seine ursprüngliche Lage gänzlich verlassend, an eine andere Stelle des Gitters gelangt. Die Möglichkeit eines solchen Vorganges folgt aus der Erscheinung des Materietransportes in festen kristallisierten Substanzen, die sich in der Diffusion und der elektrolytischen Leitung äussert.

Die Erscheinung der festen Diffusion ist eine ausserordentlich verbreitete, es sei hier nur das Beispiel der für die Metallurgie so wichtigen Erscheinung des Temperns erwähnt, die zum Teil auf Diffusion beruht und das der Homogenisierung von Mischkristallen durch Erwärmen, deren vielseitige Folgeerscheinungen von Tammann[1]) erforscht wurden. Das Erlangen einer quantitativen Aufklärung über die Platzwechselgeschwindigkeit in festen Körpern bietet jedoch nicht unerhebliche Schwierigkeiten, da es sich in den allermeisten Fällen

[1]) Vgl. z. B. die Zusammenfassung dieser Untersuchungen im Septemberheft 1921 der Zeitschr. f. Metallkunde.

um keinen einfachen Platzwechsel im Kristallgitter handelt, sondern die beobachtete Diffusion ist eine Folge der chemischen Einwirkung der betreffenden Substanzen aufeinander. Wollten wir z. B. aus der recht beträchtlichen Geschwindigkeit, mit welcher Kohle in erwärmtem Eisen diffundiert, auf die Geschwindigkeit des Platzwechsels der Atome, sei es in Kohle, sei es in Eisen schliessen, so würden wir zu ausserordentlich falschen Resultaten gelangen. Auch die Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit von Gold in Blei, wie sie von Roberts-Austen[1]) ausgeführt worden sind, erlauben gar keinen Schluss auf die Grössenordnung der Platzwechselgeschwindigkeit der Atome in diesen zwei Metallen. Einen einwandfreien Weg zur Bestimmung dieser Platzwechselgeschwindigkeit, z. B. in Blei, ergibt die Messung der Diffusionsgeschwindigkeit eines Bleiisotops in Blei, doch kann man, wie es an anderer Stelle ausführlich begründet wird, über diese Grösse einen annähernden Aufschluss erlangen, wenn man die Diffusionsgeschwindigkeit einer festen Substanz in einer anderen mit ihr chemisch möglichst nahe verwandten, in welcher sie in fester Substanz löslich ist, feststellt. So lassen die vor kurzem von Fränkel und Houben[2]) ausgeführten Versuche über die Diffusion von Gold in Silber einen Schluss über die ungefähre Platzwechselgeschwindigkeit der Atome (Selbstdiffusion) in Gold bzw. Silber zu. Ein unvergleichlich reicheres quantitatives Beobachtungsmaterial als über die Diffusion in festen Körpern liegt über die elektrolytische Leitung in diesen vor. Da die elektrolytische Leitfähigkeit in festen Körpern gleichfalls ein Mass der Leichtigkeit bildet, mit welcher die Atome im Kristallverband ihre Plätze vertauschen, werden wir uns im folgenden mangels Diffusionsdaten dieser Werte bedienen[3]).

3. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass der Durchgang der Elektrizität durch die allermeisten salzartigen Verbindungen an Materietransport geknüpft erfolgt. Am überzeugendsten geht das aus Versuchen hervor, bei denen es gelungen ist, feste Salze mit nahezu theoretischer Stromausbeute zu elektrolysieren. Es gelang das im Falle

---

1) Trans. Roy. Soc. **59**, 283 (1896). Im oben erwähnten Sinne wurden bereits die Versuchsergebnisse Roberts-Austens von Tammann gedeutet (Götting. Nachr. **1917**, S. 36).

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie **116**, 1 (1921).

3) Bei der Verwertung dieser Daten mahnen uns die Feststellungen von Tubandt und seinen Mitarbeitern zu Vorsicht, da ja von diesen Forschern stets ein einseitiger Elektrizitätstransport festgestellt wurde. Die Leitfähigkeit in $AgCl$ erlaubt demnach streng genommen nur einen Schluss auf die Beweglichkeit der Silberionen, die des $PbCl_2$ nur auf die der Chlorionen usw.

des Bariumchlorids Haber und Tolloczko[1]), in dem des Silberjodids Bruni und Scarpa[2]), in dem der Silber- und Bleihalogenide sowie einiger Schwermetallsulfide Tubandt und seinen Mitarbeitern[3]); die letzteren haben auch Überführungsversuche an mehreren festen Verbindungen angestellt, die über die rein elektrolytische Natur der Leitung in der Mehrzahl der untersuchten Fälle keinen Zweifel übrig liessen. Ferner ist eine mehrere Dezimale betragende sprunghafte Vergrösserung der Leitfähigkeit beim Schmelzen ein eindeutiger Beweis des Vorliegens einer elektrolytischen Leitung[4]).

Die festen Elektrolyte werden im allgemeinen durch eine sehr geringe Leitfähigkeit im kalten Zustand charakterisiert, die mit zunehmender Temperatur ganz beträchtlich anwächst, und dessen Temperaturabhängigkeit durch eine Formel vom Typus e^{a+bt} dargestellt werden kann[5]). Der hohe Widerstand fester Elektrolyte kann durch zwei verschiedene Ursachen hervorgerufen sein, einmal durch den Mangel an Ionen (geringe Dissoziation), dann durch die kräftige Hemmung, welche die Fortpflanzung der Ionen erleidet. Die kleine Leitfähigkeit des Eises, die etwa den zehntausendsten Teil der Leitfähigkeit des Wassers beträgt, werden wir in erster Linie auf den Mangel an

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **41**, 407 (1904).

[2]) Rend. della R. Accad. dei Lincei **22**, 438 (1917).

[3]) C. Tubandt und S. Eggert, Zeitschr. f. anorg. Chemie **110**, 196 (1920); **115**, 115 (1920); C. Tubandt, S. Eggert und G. Schiebe, Zeitschr. f. anorg. Chemie **117**, 1 (1921).

[4]) Hevesy, Danske Videnskabernes Selskab Meddelelser III, 13 (1921). Dieser Satz ist nicht umkehrbar; in wenigen Fällen, wie in dem des Silberjodids ist die Diskontinuität wenig ausgeprägt und erfolgt sogar in umgekehrter Richtung, doch ist in solchen Fällen ein Umwandlungspunkt vorhanden, bei welchem eine sprunghafte Zunahme der Leitfähigkeit erfolgt.

[5]) A. Benrath und J. Wainoff, Zeitschr. f. physik. Chemie **77**, 262 (1911). Wie J. Ch. Ghosh (Journ. Chem. Soc. **117**, 823 [1921]) gezeigt hat, lässt sich die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit nach der Formel:

$$Wo\,\frac{(T_2 - T_1)}{2R}\left(\frac{1}{T_1 T_2} - \frac{1}{T_{m^2}}\right) = \ln\frac{\mu_2\sqrt{T_2}}{\mu_1\sqrt{T_1}}$$

gut darstellen, wo T_1 und T_2 zwei Versuchstemperaturen, μ_2 und μ_1 die entsprechenden Äquivalentleitfähigkeiten, T_m den Schmelzpunkt bedeuten, und Wo eine das betreffende Salz charakterisierende Konstante ist, die gleich der Differenz der Verdampfungswärmen am absoluten Nullpunkt und im geschmolzenen Zustand sein soll, doch bereitet die Deutung dieser Grösse insofern Schwierigkeiten, dass $\int_0^{T_s} c_p dT$ + Schmelzwärme z. B. im Falle des $NaCl$ 22 kg cal. nicht überschreitet, während sich Q_0 nach Ghosh zu 51 kg. cal. berechnet.

Ionen zurückführen, der ja bereits im Falle des Wassers vorhanden ist. Durch den Übergang vom flüssigen in den festen Zustand wird eben die Ionenzahl keine wesentliche Änderung erleiden, anders der Reibungswiderstand der Ionen. Man wird also die ersten fünf Dezimalen des Widerstandes des Eises dem Ionenmangel, die vier folgenden dem erhöhten Reibungswiderstand zuschreiben[1]. Ähnlich wird die schlechte Leitfähigkeit des festen Arsentrichlorids oder anderer niedrig siedender Verbindungen durch Ionenmangel bewirkt, wie das aus ihrem hohen Widerstand bereits im geschmolzenen Zustand hervorgeht[2]. Demgegenüber besteht die Ursache der schlechten Leitfähigkeit einer grossen Gruppe fester Substanzen vom Typus des Kochsalzes ganz vorwiegend in der Fortpflanzungshemmung der Ionen, es sind das Verbindungen, die, wie aus ihrer vorzüglichen Leitfähigkeit im geschmolzenen Zustand sowie aus ihrer verhältnismässig hohen Verdampfungswärme usw. hervorgeht, weitgehend in Ionen zerfallen sind, und wo deshalb der Ionenmangel für den hohen spezifischen Widerstand nicht mehr verantwortlich gemacht werden kann. Um demnach zu einem Mass der Hemmung zu gelangen, welche dem Platzwechsel der Ionen im Kristallgitter entgegensteht, ist es erforderlich, ihre Leitfähigkeit im festen Zustand im vielfachen ihrer Leitfähigkeit im geschmolzenen Zustand auszudrücken[3]. Dass der Beweglichkeit von Ionen in kristallisierten Substanzen meist ausserordentlich hohe Widerstände entgegenstehen, ist nicht wunderlich, ja es fragt sich sogar, wie ist es überhaupt möglich, dass Atome aus einem Punkte des Gitters in einen anderen gelangen können.

4. Schwingen die Ionen asymmetrisch um ihre Ruhelage, so werden einzelne Ionen entsprechend ihrem extremen Energiewert extrem ausschwingen und dabei auf den Platz eines anderen Ions gelangen können. Es folgt nun aus der Natur des Gitteraufbaues, dass, wenn ein Baustein des Gitters entfernt wird, die benachbarten Atome, die ja infolge der Wechselwirkung mit den Nachbaratomen in ihrer Gleichgewichtslage festgehalten werden, in Mitleidenschaft gezogen werden. Es entstehen derart aufgelockerte Stellen[4] im Kristallgefüge, die bald

---

[1] Diese Zahlen G. Foussereaus [Ann. Chim. et Phys. 5, 351 (1885)] beziehen sich auf ein Wasser von der Leitfähigkeit 10^{-5} Ohm^{-1}.

[2] Hevesy, Danske Videnskabernes Selskab Meddelelser III, 13 (1921).

[3] Streng genommen müssen die Leitfähigkeiten der Schmelzen noch auf dieselbe Zähigkeit des Mediums reduziert werden.

[4] Bei genügender Ausdehnung sollten sich solche aufgelockerten Stellen optisch bemerkbar machen.

an einer, bald an anderer Stelle des Kristalls auftretend, einen Materietransport durch den Kristall hindurch ermöglichen[1]). Mit zunehmendem Energiegehalt, also mit zunehmender Temperatur nimmt die Zahl der extrem schwingenden Atome, also auch der Auflockerungsgrad des Kristalles zu, deren steiler Temperaturverlauf uns den der Leitfähigkeitskurve wiedergibt. Als Mass des Auflockerungsgrades betrachtet man am zweckmässigsten das Verhältnis der Leitfähigkeit dicht oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes, d. h. den Leitfähigkeitssprung am Schmelzpunkt, wie sie für einige Salze aus der Tabelle ersichtlich ist.

	Verhältnis d. Leitfähigkeiten dicht oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes
$NaNO_3$	20000
KNO_3	20000
$LiNO_3$	10000
KCl	9000
$PbCl_2$	5000
$SnCl_2$	4000
$NaCl$	3000
$TlCl$	160
$TlBr$	130
TlJ	100
$AgCl$	30
$AgBr$	5
AgJ	0·9

Zu diesen Zahlen sei bemerkt, dass die von den verschiedenen Beobachtern festgestellten Leitfähigkeitswerte — auch wenn man von ältern Beobachtungen absieht — in einzelnen Fällen beträchtliche Unterschiede aufweisen, die jedoch nicht ausreichen, um die ausserordentlich grossen Unterschiede im Leitfähigkeitssprung, welche die verschiedenen Salze am Schmelzpunkte aufweisen, zu verdecken.

[1]) Die Feststellung von Tubandt (loc. cit.), wonach die elektrolytische Leitung in festen Körpern eine ganz vorwiegend einseitige ist, führt zu der Vermutung, dass diese Auflockerungsstellen stets mehr von der einen, nämlich der weniger stark gebundenen Ionenart enthalten. Sind z. B. in den Auflockerungsstellen des Chlorsilbers mehr Silber- als Chlorionen vorhanden, ist demnach die resultierende Ladung der Auflockerungsstelle positiv, so wird es verständlich, dass die Elektrizitätsleitung im Chlorsilber allein von den Silberionen besorgt wird. Eine andere Möglichkeit wäre die, dass die extreme Energiewerte besitzenden Silberionen vorwiegend die benachbarten Silberionen in Mitleidenschaft ziehen, wodurch Kolonnen von Silberionen verschiebbar werden. — Über das Heranziehen der Umklappbewegungen der Atome in festen Körpern zur Erklärung deren magnetischer Eigenschaften siehe W. Lenz, Physik. Zeitschr. **21**, 614 (1920).

5. Auf der Suche nach einem Zusammenhange zwischen dem Auflockerungsgrad und anderen physikalischen Grössen könnte man geneigt sein, einen solchen zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten und der erstgenannten Grösse zu vermuten, da ja die starke Asymmetrie der Atomschwingungen, die einen grossen Ausdehnungskoeffizienten zur Folge hat, auch für den Vorgang des Platzwechsels günstig sein könnte. Ein Vergleich der Ausdehnungskoeffizienten besonders stark aufgelockerter Verbindungen, wie die der Silberhalogenide mit den sich entgegengesetzt verhaltenden Alkalihalogeniden lässt jedoch einen solchen Zusammenhang nicht erkennen, und dasselbe gilt vom Vergleich der Kompressibilität[1]) der Alkali-, Thollium- und Silberhalogenide.

	Linearer Ausdehnungskoeffizient[2])
KS	$4{\cdot}3 \cdot 10^{-5}$
KBr	4·2
KCl	3·8
NaCl	4·0
AgCl	3·3
AgBr	3·5
AgJ	— 1·4

Auch zwischen den Abständen zweier entgegengesetzt geladener benachbarter Ionen und der Auflockerungstendenz des Kristalls ist kein unmittelbarer Zusammenhang vorhanden, denn die erstgenannte Grösse ist z. B. im Falle des stark aufgelockerten *AgCl* ($2{\cdot}78 \cdot 10\ \mathrm{cm}^{-8}$)[3]) und dem wenig aufgelockerten *NaCl* ($2{\cdot}81 \cdot 10^{-8}$ cm)[4]) nahezu gleich. Zur Berechnung der Entfernung benachbarter Ionenoberflächen, d. h. der Differenz zwischen den Abständen zweier entgegengesetzt geladener benachbarter Ionen und der Summe der Ionenradien, fehlen zuverlässliche Daten.

Ferner liegt es nahe, die auf S. 338 besprochene Überschreitung des Dulong-Petitschen Wertes der Atomwärme bzw. die der Molekularwärme in der Nähe des Schmelzpunktes mit der fortschreitenden

[1]) T. W. Richards und G. Jones, Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 152 (1910).

[2]) Nach Fizeau, Pogg. Ann. **132**, 292 (1867). Angaben über die Grösse der Ausdehnung bei höherer Temperatur liegen nicht vor, so dass der Vergleich sich auf die obigen bei Zimmertemperatur bestimmten Werte beschränken muss.

[3]) R. B. Wilsey, Phil. Mag. **42**, 262 (1921).

[4]) Vgl. etwa die Zusammenstellung bei H. Grimm, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 366 (1921).

Auflockerung des Kristallgitters mit zunehmender Temperatur in Verbindung zu setzen uud den Integralwert dieser überschüssigen Wärmemenge gewissermassen als Auflockerungswärme zu betrachten. Da dem Schmelzen stets eine gewisse Auflockerung vorangeht, sollte man erwarten, dass kein Körper, dessen Schmelzpunkt im Gebiete der klassischen Theorie liegt, zu schmelzen vermag, ohne dass vorher seine Atomwärme den Dulong-Petitschen Wert überschritten hätte. Leider liegen Daten über die spezifische Wärme fester Körper bei hoher Temperatur nur sehr spärlich vor (vgl. S. 340), sie bestätigen die Richtigkeit des soeben erwähnten rein qualitativ, genügen jedoch nicht, um einen etwaigen quantitativen Zusammenhang zwischen Auflockerungsgrad und Überschreitung des Dulong-Petitschen Wertes erkennen zu lassen.

6. Ein einfacher Zusammenhang zeigt sich dagegen in vielen Fällen[1]) zwischen der Auflockerungstendenz des Kristalls und der Elektronenaffinität der den Kristall aufbauenden Ionen. Je kleinere Arbeit erforderlich ist, um die den Kristall aufbauenden Ionen in den ungeladenen Atomzustand überzuführen, desto grösser ist die Auflockerungstendenz des Kristalls. Chlor hat eine grosse Elektroaffinität, Kalium eine grosse Tendenz, in den Ionenzustand überzugehen, das Gitter, das aus $K^{\cdot}$ und Cl' aufgebaut ist, hat entsprechend eine sehr kleine Auflockerungstendenz. In festem Kaliumchlorid stehen dem Platzwechsel der Ionen sehr starke Kräfte entgegen, das feste Kaliumchlorid hat entsprechend auch bei hohen Temperaturen einen grossen Widerstand, der am Schmelzpunkte noch fast 10000 mal grösser ist als im geschmolzenen Zustand. Ersetzen wir das $K^{\cdot}$ mit einem $Na^{\cdot}$, einem $Tl^{\cdot}$ oder gar einem $Ag^{\cdot}$, so wächst der Auflockerungsgrad immer mehr. Dieselbe Wirkung hat das Ersetzen des Chlorions durch ein Brom- bzw. Jodion. In der Tabelle sind die Auflockerungsgrade einiger binärer Verbindungen[2]) angegeben, sowie die Tendenz der sie aufbauenden Ionen, im Ionenzustand zu verharren, wobei wir als Mass der Auflockerung das Verhältnis der Leitfähigkeit des geschmolzenen und festen Salzes am Schmelzpunkte wählen und als Mass, im Ionenzustand zu verbleiben, die Energie, die gewonnen wird, bzw. aufgebracht werden muss, wenn man die betreffenden Ione in den neutralen Zustand überführt.

[1]) Eine Ausnahme bildet das Silbernitrat.

[2]) Im Falle mehrwertiger Ionen ist der Zusammenhang infolge der verschiedenen Ionisierungsmöglichkeiten schwerer zu übersehen.

	Energiegewinn bei Überführung der Ionen in neutralen Zustand in $k$cal.[1]	Auflockerungsgrad
$CsCl$	$89{\cdot}8 - 96 = -6{\cdot}2$	—
KCl	$99 - 96 = +3$	9000
$NaCl$	$118 - 96 = 22$	3000
NaJ	$118 - 59 = 59$	—
$TlCl$	$140 - 96 = 44$	160
$TlBr$	$140 - 67 = 73$	130
TlJ	$140 - 59 = 81$	95
$AgCl$	$328 - 96 = 232$	34
$AgBr$	$328 - 67 = 261$	5
AgJ	$328 - 59 = 269$	0·89

Die Leitfähigkeit des CsF ist nicht bekannt, man sollte jedoch erwarten, dass sie im gleichen Abstand vom Schmelzpunkte kleiner ist als die eines beliebigen anderen festen binären Elektrolyten, und dass die Widerstandsänderung am Schmelzpunkte grösser ist als bei irgendeiner anderen Halogenverbindung. Das Caesiumfluorid sollte das am wenigsten aufgelockerte Ionengitter liefern. Die andere Extreme stellt das AgJ dar, das bereits bei Zimmertemperatur und besonders nachdem es aus seiner hexagonalen Form in die reguläre Form übergegangen ist, das bei 144·6° erfolgt, eine recht beträchtliche Leitfähigkeit, also einen hohen Grad von Auflockerung aufweist, und deren Leitfähigkeit bereits unterhalb des Schmelzpunktes die der geschmolzenen Kaliumchloride erreicht.

Während es kein Metall gibt, deren Ionisationsarbeit kleiner wäre als die des Caesiums, finden wir Elemente mit geringerer Elektronenaffinität als Jod, wenn wir uns den mehrwertigen Elementen zuwenden. Schwefel hat eine Elektronenaffinität von nur etwa 45 $k$cal. und es ist bemerkenswert, dass das feste Ag_2S eine noch grössere Leitfähigkeit aufweist als das feste AgJ, es ist der beste bekannte elektrolytische Leiter. Dicht oberhalb seines Umwandlungspunktes in die α-Modifikation, der bei 179° liegt, zeigt Ag_2S den ausserordentlich kleinen spezifischen Widerstand von 0·0016 Ohm^{-1}.[2]) Dass Ag_2S in seiner α-Modifikation ein rein elektrolytischer Leiter ist, haben vor kurzem C. Tubandt, S. Eggert und G. Schibbe[3]) bewiesen.

---

[1]) Die sich auf die Halogene beziehenden Daten sind der Zusammenstellung von P. Knipping, Zeitschr. f. Phys. **7**, 339 (1921), entnommen, die übrigen aus den Seriengrenzen berechnet.

[2]) Bädecker, Ann. d. Physik **22**, 749 (1907).

[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **117**, 22 (1921).

Einen fast so kleinen spezifischen Widerstand wie das Ag_2S zeigt das feste Cu_2S, der dicht am Schmelzpunkte etwa 0·01 Ohm^{-1} beträgt[1]). Die Ionisierungsarbeit des Kupfers ist nur wenig kleiner als die des Silbers.

7. Der erwähnte Zusammenhang zwischen dem Auflockerungsgrad des Ionengitters und dem Bestreben der Gitter aufbauenden Ionen im Ionenzustand zu verharren, führt zur Vermutung, dass die Auflockerung des Gitters mit dem Verlassen des normalen Ionenzustands einzelner das Gitter aufbauenden Ionen Hand in Hand geht.

Betrachten wir z. B. ein *KCl* Kristall, hier werden nach den von Born und Landé[2]) entwickelten Anschauungen neben den Anziehungskräften, die zwischen den entgegengesetzt geladenen Ionen gemäss dem quadratischen Coulombschen Entfernungsgesetz wirken, noch Abstossungskräfte zwischen den äusseren Elektronenhüllen der Ionen tätig sein. Diese Abstossungskräfte ändern sich umgekehrt proportional einer höheren Potenz der Entfernung der Ionenmittelpunkte, und bei entsprechender Annährung der Ionen im Kristallgitter stehen sie mit den Anziehungskräften gerade im Gleichgewicht. Nehmen wir jetzt an, dass ein $K^{\cdot}$ oder ein Cl' an einer oder anderen Stelle des Gitters neutralisiert, d. h. in einen ungeladenen Zustand übergeführt wird, so ist das gleichbedeutend mit der Zerstörung des Gleichgewichtszustands an der betreffenden Stelle des Gitters, was eine lokale Auflockerung zur Folge haben muss. Um eine solche lokale Zerstörung hervorzurufen ist es nicht notwendig, das $K^{\cdot}$ oder Cl' in den ungeladenen Normalzustand des Atoms überzuführen, auch die Überführung einer oder mehrerer ihrer Elektronen in andere Quantenbahnen, als in welchen sie sich im normalen Ionenzustand befinden, wird eine lokale Auflockerung zur Folge haben. Während wir uns am absoluten Nullpunkt einen idealen Kaliumchloridkristall vorstellen können, der ausschliesslich aus normalen $K^{\cdot}$ und Cl' besteht, müssen wir schliessen, dass bei Energiezufuhr immer mehr und mehr Ionen aufhören in ihrem normalen Zustand zu verharren. Während die Energiezufuhr sehr stabile Gebilde wie das $K^{\cdot} + Cl'$ in ihrem normalen Verhalten verhältnismässig wenig zu stören vermag, so dass im hoch erhitzten festen *KCl* noch die meisten Ionen in ihrem Normalzustand verharren, ist das bei wenig stabilen Konfigurationen wie beim $Ag^{\cdot} + Cl'$ durchaus nicht der Fall, wir treffen hier schon eine grosse Anzahl Ionen (Atome) an, die ein anderes Verhalten zeigen als bei tiefer Temperatur.

[1]) K. Bornemann und G. Rauschenplatt, Metallurgie **9**, 515 (1912).
[2]) Verh. d. d. Physik. Ges. **20**, 202 (1918).

8. Es liegt wohl nahe, die Wirkung, welche eine andere Art der Energiezufuhr, nämlich die Bestrahlung auf feste Elektrolyte ausübt, mit der Wirkung der Erwärmung in eine gewisse Parallele zu setzen. Die Bestrahlung wird den normalen Zustand der Ionen stören, die Auflockerung des Gitters begünstigen und dadurch den Materietransport erleichtern. Da die Belichtung ein durchdringenderes Mittel darstellt als die Erwärmung, wird man mit ihrer Hilfe auch so weitgehende Abweichungen vom Normalzustand erreichen können, wie die gänzliche Abspaltung von Elektronen aus dem Ionenverband, wodurch unter Umständen, neben dem Materietransport, auch eine Elektronenleitung im belichteten Elektrolyten ermöglicht wird.

Während Kristalle mit geringer Auflockerungstendenz erst auf die Bestrahlung mit ganz kurzwelligem Lichte anspielen, genügt es, Kristalle mit grosser Auflockerungstendenz mit langwelligem Lichte zu bestrahlen, um eine merkliche Erhöhung der Leitfähigkeit zu erreichen. S. Arrhenius[1]) fand, dass Chlor-, Brom- und Jodsilber auf Glasplatten in trockener, dünner Schicht zwischen Silberelektroden aufgebracht, ihren Widerstand merklich verringerten, wenn sie von Lichtstrahlen, besonders von blauen und violetten, getroffen wurden. H. Scholl[2]) hat später eine etwa 50fache Leitfähigkeitszunahme des Jodsilbers bei Bestrahlung mit violettem Licht festgestellt, wozu bemerkt sei, dass die maximale Absorption des Jodsilbers im violetten Gebiete liegt. Auf die Leitfähigkeit des Kochsalzes hat dagegen Beleuchtung mit sichtbarem oder ultraviolettem Licht (Licht einer *Hg*-Lampe) keinen Einfluss[3]), man kommt jedoch zum Ziele bei Verwendung von ganz kurzen Wellen, wie sie die Röntgen- und γ-Strahlen liefern.

9. Die Auflockerung des Kristallgefüges durch Bestrahlung zeigt naturgemäss eine unvergleichlich grössere Mannigfaltigkeit als die durch Erwärmung. Eine sehr grosse Zahl ausführlicher Untersuchungen über die Wirkung der Beleuchtung auf Leitfähigkeit wurden angestellt und dabei eine grosse Anzahl verschiedener Effekte festgestellt. Eine der bemerkenswertesten Beobachtungen ist die Sensibilisation für eine ursprünglich unwirksame Strahlungsart durch eine vorherige Bestrahlung durch eine wirksame Strahlengattung. So wirkt gewöhnliches Licht, das sonst auf die Leitfähigkeit des Kochsalzes keine Einwirkung hat, stark leitfähigkeitserhöhend, falls es vorher mit *X*-Strahlen beleuchtet wurde. Im Augenblick der Bestrahlung einer Kochsalzplatte,

[1]) Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien **96**, 831 (1887).
[2]) Ann. d. Physik **16**, 436 (1905).
[3]) W. C. Röntgen, Ann. d. Physik **64**, 115 (1921).

die vorher mit X-Strahlen sensibilisiert wurde, beobachtete Röntgen eine 40000 mal vergrösserte Leitfähigkeit[1]). Dieselbe Erscheinung zeigt das Jodsilber, nur genügt hier, da ja violette Strahlen bereits erhöhend auf die Leitfähigkeit einwirken, mit diesen zu „sensibilisieren" und dann etwa mit rotem Licht zu bestrahlen, um eine besonders starke Zunahme der Leitfähigkeit zu erreichen. Die Bestrahlung des $NaCl$ mit Röntgenstrahlen oder die des Jodsilbers mit violettem Licht hat zur Folge, dass einzelne Ionen aus ihrem normalen Zustand in einen anderen (bzw. in den Atomzustand) übergeführt werden, in welchen gelangt, sie nunmehr in der Lage sind, weitere Veränderungen durch die Zuführung verhältnismässig kleiner $h\nu$-Werte zu erleiden, ähnlich wie angeregten Atomen Reaktionswege zugänglich sind, welche normalen Atomen nicht zur Verfügung stehen. Die Lehre der Serienspektra ist reich an ähnlichen Erfahrungen, wo das bekannte Korrespondenzprinzip einen Weg bietet, die erlaubten Wege aufzusuchen.

10. In dieser Mitteilung sollte versucht werden, die Wirkung der Erwärmung auf elektrolytische Leiter auf Veränderungen zurückzuführen, welche einzelne das Kristallgitter aufbauende Ionen durch Energiezufuhr erleiden, und die eine lokale Auflockerung des Gitters und so die Möglichkeit eines erhöhten Materietransportes zur Folge haben; es wurde ferner versucht, die Leitfähigkeitserhöhung, welche elektrolytisch leitende Verbindungen durch Bestrahlung erleiden, in gleichem Sinne zu deuten, deren Wirksamkeit demnach nicht in der Erzeugung von neuen Elektrizitätsträgern liegen soll, sondern darin, dass die Bewegungshindernisse der bereits vorhandenen Ionen fortgeschafft werden. Doch wird man in manchen Fällen nicht umgehen können, die Wirkung der Bestrahlung und auch der Erwärmung (namentlich bei ganz hohen Temperaturen) darin zu suchen, dass dabei Elektronen in ähnlichen Zustand, wie sie sich in Metallen befinden, gebracht werden und so Stromtransport ohne Mitteilung von Materie besorgen können. Es ist dies schon deshalb notwendig, weil man zwischen elektrolytisch und metallisch leitenden Verbindungen keine scharfe Trennungsgrenze ziehen kann. Das Ag_2S ist an seiner α-Modifikation ein rein elektrolytischer Leiter, in seiner β-Form besorgt dagegen z. B. bei 150° zu 80% Materietransport die Stromleitung, während die übrigen 20% durch Elektronen übergeführt werden[2]). Merkliche oder gar vorwiegende Elektronenleitung finden wir bei solchen Verbindungen, deren Anion eine geringe Elektroaffinität zeigt, also bei einigen Seleniden, Sulfiden, Oxyden, ins-

[1]) Loc. cit. S. 88.

[2]) C. Tubandt, S. Eggert und G. Schibbe, loc. cit. S. 37.

besonders der Schwermetalle, während Elektronenleitung etwa bei Chloriden noch niemals mit Sicherheit festgestellt werden konnte.

Besonders eingehend wurde das Verhalten nebst dem Verhalten des *NaCl*[1]) das des *ZnS* von Gudden und Pohl[2]) untersucht. Diese Untersuchung ergab, dass die Leitfähigkeit des *ZnS* und anderer „isolierenden Sulfide im Dunkeln eine elektrolytische ist. Belichtet man das *ZnS*, so erhält man einen Strom, der in zwei Teilvorgänge zerlegt werden kann, einen zeitlos einsetzenden, der gesättigt werden kann, der in der Wanderung von negativen Elektrizitätsträgern besteht und einen sicherlich elektrolytischen, der mit der Belichtungszeit ansteigt, wobei der sekundäre Strom mit wachsenden Werten der Spannung und der Energiedichte des Lichtes anwächst. Besonderes Interesse verlangen unter anderem die Beobachtungen von Gudden und Pohl[3]), dass, wenn man einzelne Teile der Strombahn belichtet, so dass die ausgelösten Elektrizitätsträger durch unbelichtete Kristalle weiter wandern müssen, diese Wanderung der Träger des primären Stromes, die nach Gudden und Pohl vermutlich Elektronen sind, ohne Verluste erfolgt. Zinksulfid eignet sich zum Studium des primären photoelektrischen Stromes besonders gut, weil der „sekundäre“ elektrolytische Strom bei kleiner Energiedichte erst bei hohen Feldstärken beobachtet wird, dass es aber auch hier bei hohen Energiedichten auftritt, ja bald vorwiegt, können wir im Sinne der hier vertretenen Anschauung deuten, wonach die Bestrahlung ebenso wie die Erwärmung eine Auflockerung des Kristallgefüges und so ein Herabsetzen der Bewegungswiderstände materieller Elektrizitätsträger zur Folge hat.

Zusammenfassung.

Der Materietransport, also Diffusion und elektrolytische Leitung, in Kristallen wird durch die allmähliche Auflockerung des Kristallgitters bei Temperaturzunahme ermöglicht. Als Mass der Auflockerungstendenz des Kristalles bedient man sich am zweckmässigsten der Grösse des Leitfähigkeitssprunges am Schmelzpunkte. Diese Grösse zeigt sich je nach der betrachteten Substanz ausserordentlich verschieden, ihr Wert variiert zwischen 1 und 20000.

---

[1]) Röntgen, loc. cit.

[2]) Zeitschr. f. Phys. **4**, 206 (1921); **5**, 176 (1921); **6**, 248 (1921); **7**, 65 (1921).

[3]) Zeitschr. f. Phys. **7**, 71 (1921); vgl. dazu auch die Beobachtung von Scholl (loc. cit.), dass Vorbestrahlung von nur einem Teil der Strombahn in *AgJ* mit violettem Licht genügt, um das gesamte Jodsilber für eine nachträgliche Grünbestrahlung zu sensibilisieren.

Zwischen Auflockerungstendenz und Elektronenaffinität der die Kristalle aufbauenden Ionen ist ein naher Zusammenhang vorhanden. Je grössere Arbeit erforderlich ist, um die Ionen des Kristalles in den neutralen Zustand überzuführen, desto kleiner ist die Auflockerungstendenz. Aus diesem Zusammenhange wird gefolgert, dass die Auflockerung des Gitters durch Störungen des normalen Zustandes einzelner den Kristall aufbauenden Ionen verursacht wird. Auch die Leitfähigkeitserhöhung, welche feste Elektrolyte durch Belichtung erleiden, wird als Auflockerungsvorgang gedeutet, welche die Beweglichkeit der bereits vorhandenen Ionen erhöht, und der Elektrizitätstransport durch Elektronen wird als ein Grenzfall dieser Erscheinung betrachtet.

Der Zusammenhang zwischen Auflockerung und Überschreitung des Dulong-Petitschen Wertes der Atomwärme bei hoher Temperatur wird besprochen, und diese Überschreitung als eine Vorbedingung des Schmelzvorganges hingestellt.

Kopenhagen, Institut für theoretische Physik der Universität.
Dezember 1921.

Adhäsionskräfte in Lösungen. III.

Studien über die Verteilung von Stoffen zwischen zwei Lösungsmitteln.

Von

Nikolai Schilow und Lidie Lepin

unter Mitwirkung von Marie Jantschak und Michael Dubinin.

(Mit 15 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 5. 4. 22.)

Inhalt.

I. Theoretische Vorbemerkungen.

II. Experimenteller Teil. — A. Dreifacher Punkt und einzelne Löslichkeiten. — B. Verteilungskonzentrationen für einzelne Phasen. — C. Verteilung von Stoffen mit unendlicher Löslichkeit in beiden Solventen. — D. Einige Versuche über die gegenseitige Löslichkeit der flüssigen Phasen. — E. Vorversuche zur Kinetik der Verteilungsvorgänge.

III. Zusammenfassung.

I. Theoretische Vorbemerkungen.

Die Frage über die Verteilung von Stoffen zwischen zwei Lösungsmitteln ist mehrmals Gegenstand von Untersuchungen gewesen. Obgleich die Aufgabe von verschiedenen Autoren sehr verschieden gestellt wurde, blieb doch der Hauptpunkt dieser Forschungen beinahe derselbe, nämlich die Frage über die prinzipielle Möglichkeit, das Henry-Daltonsche Gesetz auf den Fall von zwei flüssigen Phasen anzuwenden, praktisch heisst es, den Verteilungskoeffizient in seiner Abhängigkeit von verschiedenen Versuchsbedingungen zu studieren.

Experimentell haben bekanntlich schon Berthelot und Jungfleisch[1]) festgestellt, dass der Verteilungskoeffizient unabhängig von

[1]) Bull. Soc. Chim. (2), 13, 303 (1870); Ann. Chim. Phys. (4), 26, 396 (1872).

den relativen Volumina der beiden flüssigen Phasen ist, doch sich merklich mit der gesamten Konzentration des verteilten Stoffes ändert. Berthelot und Jungfleisch, sowie auch die späteren Forscher, halten es aus theoretischen Gründen für selbstverständlich [vgl. z. B. unter anderen Ostwald[1])], dass der Verteilungskoeffizient im Grenzfalle gleich dem Verhältnis der Sättigungskonzentrationen in den beiden einzelnen flüssigen Phasen sei. In einigen Fällen wird dieser Schluss auch experimentell bestätigt [z. B. in den Versuchen von Jakowkin[2]) über die Verteilung von J_2 zwischen H_2O und CCl_4 bzw. H_2O und $CHBr_3$], in anderen dagegen sind mehr oder weniger ausgesprochene Abweichungen bemerkbar [Versuche von Berthelot, Sisley[3]), Landau[4]), vgl. auch unsere Versuche weiter unten]. Um die Versuchsergebnisse mit der Theorie in Einklang zu bringen, hat schon Berthelot die gegenseitige Löslichkeit der flüssigen Phasen in Betracht gezogen und zugehörige Versuche angestellt, ohne jedenfalls zu endgültigen Resultaten zu gelangen. Später sind ähnliche Betrachtungen von Nernst, Jakowkin, Landau und besonders von Hantzsch[5]) ausgesprochen worden, doch blieb die Gesetzmässigkeit der Erscheinung weder völlig aufgeklärt noch endgültig formuliert.

Ausser dem Einflusse der gegenseitigen Löslichkeit der flüssigen Phasen, welcher besonders (vgl. weiter unten) in den konzentrierten Lösungen zum Vorschein kommt, sind auch in verdünnten Lösungen Abweichungen vom Henry-Daltonschen Gesetz und von der Konstanz des Verteilungskoeffizienten vorhanden, die aufgeklärt werden sollen. Bekanntlich hat zuerst Nernst[6]) experimentell und theoretisch festgestellt, dass die verschiedene Assoziation des verteilten Stoffes in den beiden Lösungsmitteln zum analytischen Ausdruck:

$$K = \frac{C_1}{C_2^n}$$

führt, wo C_1 und C_2 die Konzentrationen des verteilenden Stoffes in beiden flüssigen Phasen und n das Verhältnis seiner zugehörigen Molekulargewichte darstellen. Später haben andere Forscher [Hantzsch,

[1]) W. Ostwald, Lehrbuch d. Allgem. Chemie, 2. Aufl., S. 809 ff., Leipzig 1889.
[2]) Diss., Moskau 1895.
[3]) Bull. Soc. Chim. (3), **27**, 901 (1902).
[4]) Diss., Kiew 1912.
[5]) Zeitschr. f. physik. Chemie **30**, 358 (1899); **38**, 705 (1901).
[6]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 372 (1889); **6**, 16 (1890); **8**, 110 (1891); **11**, 345 (1893).

Dawson und Mc Crae[1]), Strömholm[2]), Mc Lauchlan[3])] ausser dem verschiedenen Molekularzustand auch den verschiedenen Grad der Hydratation bzw. der Solvatation von Stoffen in Betracht gezogen, welche nach Hantzsch besonders stark für hydroxylhaltige Lösungsmittel ausgesprochen sind.

Wollen wir nun zuerst den Endwert eines veränderlichen Verteilungskoeffizienten ins Auge fassen. Es scheint uns vollständig klar, dass nicht die Sättigungskonzentrationen in den beiden einzelnen flüssigen Phasen den Verteilungskoeffizient bestimmen können. Es ist nämlich aus der Phasenlehre leicht zu ersehen, dass die Sättigungskonzentration keine absolut höchste Löslichkeitsgrenze darstellt, sondern vielmehr die niedrigste Grenze der möglichen Kristallisation einer bestimmten festen Phase, d. h. nichts anderes bedeutet, als die Konzentration, entsprechend dem Gleichgewicht fest-flüssig. Es sind daher keine theoretischen Gründe dafür vorhanden, eine Unstetigkeit in den Eigenschaften der Lösung in demjenigen Momente anzunehmen, wenn der Konzentrationswert entsprechend irgendeinem Gleichgewichtszustande fest-flüssig in Abwesenheit der festen Phase erreicht bzw. überschritten wird [vgl. dagegen Nicol[4]) und auch Fischer[5])]. Ebensowenig wäre es z. B. berechtigt, für die Kurve gasförmig-flüssig etwaige Knicke an den möglichen Siedetemperaturpunkten bei verschiedenen Drucken zu erwarten. Die Analogie der beiden Erscheinungen kann sogar weiter getrieben werden, da für einen und denselben Stoff verschiedene Kristallohydrate möglich sind, so dass eine bestimmte Lösung gleichzeitig ungesättigt, gesättigt bzw. übersättigt in bezug auf denselben chemischen Stoff sein kann, und daher die Kurvenknicke nur für streng definierte feste Phasen endgültig bestimmt sind. Daraus folgt unmittelbar, dass in Abwesenheit der festen Phase, wie es gewöhnlich bei Verteilungsgleichgewichten der Fall ist, nicht die einzelnen Sättigungskonzentrationen eine bestimmende Rolle spielen können, sondern nur das einzige Gleichgewicht fest-flüssig$_1$-flüssig$_2$, d. h. der Gleichgewichtszustand in dem dreifachen Punkt[6]).

[1]) Journ. Chem. Soc. **81**, 1080 (1902); **77**, 1239 (1900); **79**, 493 (1901); Zeitschr. f. physik. Chemie **56**, 605 (1906).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 63, 721 (1903).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **44**, 600 (1903).

[4]) Chem. News **55**, 135 (1885).

[5]) Diss., Riga 1913, S. 36 ff.

[6]) Eigentlich ist dieser Punkt ein quaternärer Punkt fest-flüssig$_1$, flüssig$_2$-gasförmig, wird aber gewöhnlich zu einem ternären, falls bei einem konstanten (Atmosphären)-Druck gearbeitet wird.

Der Verteilungskoeffizient soll daher im Grenzfalle dem Verhältnis der Konzentrationen im dreifachen Punkt gleich werden. Was die übrigen Verteilungskonzentrationen anbetrifft, so soll auch für diese statt der Sättigungsbedingungen der einzelnen Phase, welche für das Verteilungssystem nicht bestimmend sein können, eine andere Eigenschaft der Lösungen definiert werden, welche auch für ungesättigte evtl. verdünnte Lösungen als Charakteristikum dienen könnte, und dadurch die Beziehungen zwischen dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel ausdrücken liesse. Solche Definition findet man seit langem in der Literatur, allerdings unter verschiedenen Bezeichnungen. So spricht Nernst über Lösungstension, Hantzsch über Lösungstendenz, Mc Lauchlan über Lösekraft, Strömholm über Lösungsvermögen, Traube über Haftdruck. Eine gewisse Unbestimmtheit sämtlicher dieser Ausdrücke wird daraus ersichtlich, dass dieselben unwillkürlich wiederum an das Gleichgewicht fest-flüssig und folglich an die dynamische Seite des Lösungsphänomens denken lassen. Es handelt sich dagegen in einem Verteilungssystem um statische Verhältnisse zwischen Lösungsmittel und dem gelösten Stoff in einer beliebigen auch ungesättigten Lösung, d. h. um das gesamte Kraftfeld, welche als Resultierende der komplizierten Assoziations-, Dissoziations- und Solvatationserscheinungen in der Lösung herrscht. In diesem Sinne werden wir weiter unten den Ausdruck von Mc Lauchlan „Lösekraft" gebrauchen. Nach diesem Begriff sollen beim Verteilungsgleichgewicht zweier flüssiger Phasen deren gegenseitige Lösekräfte sowie auch ihre Lösekräfte gegenüber dem verteilenden Stoff einander gleich werden, können sich aber völlig für jede Phase verschieden mit der gesamten Konzentration des verteilenden Stoffes ändern, wodurch auch der Verteilungskoeffizient veränderlich wird. Der Begriff „Lösekraft" kann gewiss seine Geltung auch für Lösungen solcher Stoffe behalten, welche unendlich löslich in den betreffenden Lösungsmitteln sind und für welche folglich der Begriff „Löslichkeit" seine Bedeutung verliert.

Die oben ausgesprochenen Gedanken sind gewiss nicht neu. Die Tatsache, dass Stoffe überaus starke gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung aufweisen können, ist allgemein bekannt; und es ist daher völlig berechtigt, denselben Gedanken auf Verteilungsgleichgewichte auszubreiten. Im experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit findet man mehrere Belege dafür, dass die Frage nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch aufgefasst werden kann. Unsere Versuche, wie auch die Angaben mehrerer anderer Forscher, beweisen es ausserdem unzweideutig, dass der bekannte Nernstsche Satz über die gegenseitige

Löslichkeitsbeeinflussung von Stoffen nicht allgemein gültig ist, und dass ausser den Löslichkeitserniedrigungen Löslichkeitserhöhungen, sozusagen „gekoppelte Löslichkeitsvorgänge", häufig vorkommen können.

Man könnte uns vielleicht erwidern, dass die gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussungen hauptsächlich in den konzentrierten Lösungen zur Geltung kommen, sowie auch bei Anwendung von Flüssigkeiten, welche an und für sich eine bedeutende gegenseitige Löslichkeit besitzen. Praktisch ist es gewiss für mehrere Fälle richtig, es erscheint uns aber unberechtigt, einen prinzipiellen Unterschied zwischen „verdünnt" und „konzentriert" anzunehmen. Absolut unlösliche Stoffe gibt es nicht, und jeder Stoff A, welcher sich in beiden flüssigen Phasen B und C auflösen kann, soll eine gewisse, wenn auch praktisch unbedeutende Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen B und C hervorrufen. Das Ausbleiben von molekularen Adhäsionskräften (vgl. unsere vorige Abhandlung) kann daher für flüssige Zustände nicht als ein idealer Fall, wie für Gase, betrachtet werden, sondern nur als ein Grenzfall oder spezieller Fall, welcher für Flüssigkeiten gerade nicht besonders typisch erscheint und manchmal nur scheinbar eintreten kann, als Gesamtresultat von mehreren komplizierten Beziehungen und Einflüssen, die sich gegenseitig aufheben.

Wollen wir diesen Standpunkt anerkennen, so ist die Anwendung des Henry-Daltonschen Gesetzes auf flüssige Systeme nicht ohne weiteres zulässig. Der Verteilungskoeffizient kann nur in speziellen Fällen praktisch unabhängig von der Gesamtkonzentration konstant werden, soll aber im allgemeinen mit derselben veränderlich sein, weil er ein Verhältnis von zwei Grössen darstellt, von welchen jede als Resultat der tatsächlich komplizierten molekularen Lösekräfte (Ionisationsvorgänge mit einbegriffen) in einzelnen Phasen erscheint und sich eigentümlich mit der Gesamtkonzentration ändert. Wären die Änderungen dieser Lösekräfte mit der Gesamtkonzentration in beiden Phasen gleich, so müsste der Verteilungskoeffizient konstant bleiben, was, wie oben gesagt, nur für spezielle Fälle und für bestimmte Konzentrationsbereiche zu erwarten ist. Allgemein gesprochen, könnten wir höchstens vermuten, dass die Änderungen der Lösekräfte in jeder einzelnen Phase regelmässig und gleichartig mit der Gesamtkonzentration sich ändern, z. B. in der Weise, dass, wenn die Gesamtkonzentrationen in einer regelmässigen geometrischen Reihe α^m geändert werden, die Konzentrationen in den beiden einzelnen Phasen die Werte β_1^m bzw. β_2^m durchlaufen müssen. Für diesen Fall würden folgende Gleichungen richtig sein:

$$C_\Sigma = A\alpha^m,$$
$$C_1 = B_1\beta_1^m,$$
$$C_2 = B_2\beta_2^m,$$

daraus folgt (nach Logarithmierung):

$$C_1 = B_1' C_\Sigma^{\log\beta_1 : \log\alpha}$$

und

$$C_2 = B_2' C_\Sigma^{\log\beta_2 : \log\alpha}$$

und

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log\beta_1 : \log\beta_2}} = \frac{C_1}{C_2^n}.$$

Das Endresultat ist mit dem bekannten Nernstschen Ausdruck der Verteilungsvorgänge identisch, hat aber einen anderen physikalischen Sinn: der Exponent n hat bei uns nicht wie bei Nernst eine stöchiometrische Bedeutung und ist nicht unbedingt einer ganzen einfachen Zahl gleich, sondern kann einen beliebigen Wert annehmen, welcher allerdings in speziellen Fällen einer stöchiometrischen Beziehung sich nähern kann. Bei $n = 1$ wird selbstverständlich das Henrysche Gesetz erfüllt. Unabhängig davon, ob $n = 1$ ist oder eine bestimmte stöchiometrische Bedeutung besitzt, kann sein Wert als ein Verhältnis von zwei Grössen dargestellt werden, von welchen jede den Änderungskoeffizient oder Änderungsgrad der gesamten Lösekräfte, die in der einen und der anderen Phase herrschen, in ihrer Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration bestimmt. Es sei auch betont, dass der Ausdruck $C_1 = KC_2^n$ übereinstimmend mit der bekannten Adsorptionsformel sich erweist. Man kann gewiss kaum an einen reinen Zufall denken. Vielmehr handelt es sich um eine weitgehende Analogie der beiden Erscheinungen, welche auf relative Adhäsionskräfte von zwei Phasen fest-flüssig bzw. flüssig$_1$-flüssig$_2$ hinauslaufen. Bei der Adsorption erweisen sich jedoch die Verhältnisse kompliziert, besonders wegen der verzögerten Diffusionsvorgänge, so dass sogar die angenäherte Formel $C_1 = KC_2^n$ nur die Bedeutung eines Grenzfalles erlangt, und daher eine beschränkte Gültigkeit besitzt. Es lohnt sich jedenfalls zu versuchen, auch für Adsorptionsvorgänge den Exponenten n nicht nur analytisch, sondern auch experimentell als Quotient von zwei Grössen darzustellen, welche die Änderungen der Adhäsionskräfte für feste und flüssige Phase in ihrer Abhängigkeit von der Gesamtkonzentration bestimmen können.

Im Bereiche der Verteilungsvorgänge haben wir mehrere Versuche angestellt, sowie auch die Angaben anderer Forscher umgerechnet,

um die wenn auch angenäherte Unabhängigkeit des Exponenten *n* von der Gesamtkonzentration prüfen zu können. In den meisten Fällen bleibt in der Tat der Exponent *n* bis zu den konzentriertesten Lösungen, welche dem dreifachen Punkt entsprechen, annähernd konstant, es handelt sich aber offenbar nur um einen mittleren Wert, welcher meistens für beträchtliche Konzentrationsbereiche nur unbedeutende Schwankungen erfährt, eigentlich soll *n* als Funktion der Gesamtkonzentration behandelt werden.

Um die mittlere Grösse *n* für jeden einzelnen Fall berechnen zu können, haben wir für die Verteilungsergebnisse eine graphische Darstellung eingeführt, welche von den üblichen Darstellungsweisen wesentlich abweicht. Es handelt sich nämlich bei den Verteilungsversuchen um zwei Grössen, welche man bisher ausschliesslich als Quotient angegeben hat, wodurch keine klare Vorstellung über die Änderung jeder Grösse für sich entstehen kann. Wir tragen dagegen die Konzentration in jeder einzelnen Phase als Ordinaten auf, indem als Abszissen die Gesamtkonzentrationen aufgetragen werden.

Die daraus entstehenden Kurven verlaufen meistens sehr eigentümlich und lassen die Verteilungsvorgänge in übersichtlicher Form erscheinen. Experimentell sind drei Haupttypen von solchen Kurven beobachtet worden:

1. Beide Linien verlaufen wie zwei Gerade, entsprechend dem Henryschen Gesetz. Dieser Fall kann praktisch nur angenähert realisiert werden.

2. Eine der beiden Linien verläuft praktisch wie eine Gerade, die zweite dagegen ist gekrümmt. Gewöhnlich entspricht der geradlinige Verlauf der Isotherme derjenigen Phase, in welcher der verteilende Stoff stärker löslich ist; es sind aber auch Gegenfälle bekannt.

3. Beide Linien sind gekrümmt und können entweder konvergent oder divergent verlaufen. Der erste Fall wird hauptsächlich bei denjenigen Systemen beobachtet, welche zur vollständigen Mischung der beiden flüssigen Phasen in Gegenwart des verteilten Stoffes führen. Divergente Kurven führen dagegen zu einem dreifachen Punkt: fest-flüssig$_1$-flüssig$_2$ und können sich manchmal bei niedrigen Konzentrationen schneiden.

Unsere Darstellungsweise des Verteilungsphänomens lässt sich auch auf die Frage über die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Temperatur anwenden. Bekanntlich ist der Verteilungskoeffizient meistens nur wenig von der Temperatur abhängig, es sind aber Fälle bekannt, in welchen diese Abhängigkeit sehr stark ausgesprochen ist.

Hantzsch[1]) hat dieses verschiedene Verhalten dazu benützt, um über die Bildung von Hydraten in der Lösung zu schliessen. Wenn wir nun die Konzentrationen in den einzelnen Phasen als Temperaturfunktion graphisch aufzeichnen, so bekommen wir für den normalen Fall zwei Linien, welche parallel oder mit einer gewissen Neigung zueinander verlaufen, allerdings ohne sich zu schneiden, dagegen sind im Falle der starken Temperaturabhängkeit diese Linien auch stark gegeneinander geneigt; so geben z. B. die von Hantzsch studierten Fälle: $Fe(CNS)_3$ — Äther — Wasser bzw. $Cr(CNS)_3$ — Äther — Wasser bei einer graphischen Darstellung der Verteilungskonzentrationen in jeder einzelnen Phase zwei sich schneidende gerade Linien, während der Verteilungskoeffizient eine hyperbolische Kurve durchläuft (vgl. Fig. 1). Die betreffenden Linien stellen nach unserer Definition die Abhängigkeit der relativen Lösekräfte der einzelnen Phasen von der Temperatur dar.

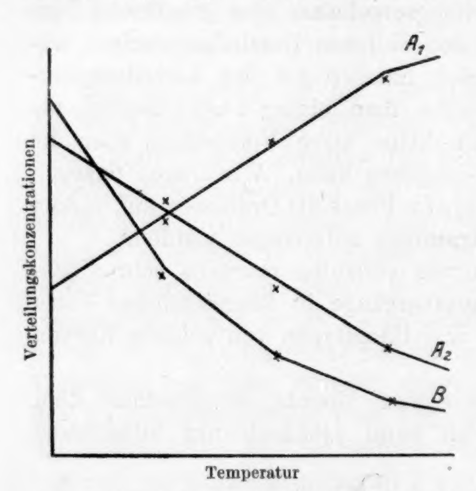


Fig. 1.

Die Linien A_1 und A_2 beziehen sich auf Wasser- bzw. Ätherschicht der Versuche mit $Fe(CNS)_3$ — Äther — Wasser. Die Linie B stellt nach Hantzsch die Änderungen des Verteilungskoeffizienten für dasselbe System mit der Temperatur dar. (Willkürliche Einheiten.)

Im Anschluss an unsere Verteilungsversuche haben wir auch solche Fälle studiert, in welchen der verteilende Stoff unendlich löslich in beiden Phasen ist, so dass schliesslich die beiden Phasen sich gegenseitig mischen. Wie oben gesagt, lässt es sich nicht in solchen Fällen über „Löslichkeit" im gewöhnlichen Sinne reden, dagegen behält der Begriff der „Lösekraft" auch für solche Systeme seine Gültigkeit. Eben dieser Umstand hat uns veranlasst die relativen Lösekräfte für verschiedene derartige Systeme bei verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Wir haben auch versucht, die gegenseitige relative Lösekraft der flüssigen Phasen in Gegenwart eines Stoffes, welcher in den beiden unendlich löslich ist, zu bestimmen. Diese Versuche verdienen inso-

[1]) Loc. cit.

fern ein Interesse, dass sie unzweideutig dafür sprechen, dass solche Systeme, in welchen die flüssigen Phasen an und für sich teilweise sich aufzulösen fähig sind oder erst bei Gegenwart des verteilenden Stoffes diese Fähigkeit erlangen, nicht für die Bestimmung des Molekularzustandes dieses Stoffes in Lösung geeignet sind. So erscheinen z. B. die Berechnungen, welche an den Systemen Wasser — Phenol, Wasser — Äther [Nernst[1]], Wasser — Essigsäure — Chloroform [Rothmund[2]], Wasser — Chloroform — Phenol [Vaubel[3]] usw. angestellt wurden, mindestens bedenklich.

Zum Schluss dieser Abhandlung führen wir unsere orientierenden Versuche an, welche den Zweck haben, die Kinetik des Verteilungsvorganges zu erforschen. Diese Versuche betreffen vorläufig nur die analogen Systeme Essigsäure — Benzol bzw. Xylol — Wasser, sie werden zurzeit fortgeführt und sollen, wenn es gelingt, auf andere Systeme erweitert werden.

II. Experimenteller Teil.

A. Dreifacher Punkt und einzelne Löslichkeiten.

1. In einigen Fällen haben wir keinen merklichen Unterschied zwischen den einzelnen Löslichkeiten in beiden flüssigen Phasen und den Sättigungsbedingungen für denselben bei den zugehörigen dreifachen Punkten konstatiert, nämlich an den Systemen:

Benzoesäure — Benzol — Wasser
Benzoesäure — Toluol — Wasser
Benzoesäure — Xylol — Wasser
Pikrinsäure — Toluol — Wasser
Jod — CCl_4 — Wasser
Jod — $CHBr_3$ — Wasser

Diese Beziehungen entsprechen den Forderungen des Henryschen Gesetzes — die relative Lösekraft des verteilenden Stoffes gegen eine der flüssigen Phasen, sowie auch die gegenseitige Löslichkeit der beiden flüssigen Phasen sind offenbar zu wenig ausgesprochen, um merkliche Gleichgewichtsverschiebungen hervorrufen zu können. Damit ist aber nicht gesagt, dass in diesen Fällen der Verteilungskoeffizient für alle Gesamtkonzentrationen konstant bleiben soll, es können in der Tat

[1] Loc. cit.
[2] Zeitschr. f. physik. Chemie **40**, 611 (1902).
[3] Journ. f. prakt. Chemie N. F. **67**, 473 (1903).

ausser den Löslichkeitsbeeinflussungen andere Komplikationen eintreten, welche auch in verdünnten Lösungen deutlich werden, wie es tatsächlich von Nernst für Benzoesäure- und von Jakowkin für Jodverteilung beobachtet wurde. Es handelt sich bei solchen Fällen nicht um die gegenseitige Löslichkeit der Solventen, sondern um einen verschiedenen molekularen Zustand des gelösten Stoffes in beiden Solventen.

2. Der umgekehrte Fall entspricht einem annähernd konstanten Verteilungskoeffizient, während die Sättigungsgleichgewichte für einzelne Solventen einerseits und für ternäre Systeme anderseits verschieden ausfallen. So lassen die Werte des Verteilungskoeffizienten an den Systemen Benzoesäure — Äther — Wasser und Bernsteinsäure — Äther — Wasser nur einen schwachen Gang bis zu den dreifachen Punkten beobachten (vgl. weiter unten), während die einzelnen Löslichkeiten stark von den ternären Gleichgewichten abweichen.

a) Bernsteinsäure — Äther — Wasser. $T = 23^{\circ}$.

Einzelne Löslichkeiten:

Wasser: 10 ccm der gesättigten Lösung enthalten 0·72 g Bernsteinsäure
Äther: 10 ccm „ „ „ „ 0·038 g „

Das Verhältnis der beiden Löslichkeiten = 19·0.

Dreifacher Punkt:

Wasserschicht: 10 ccm enthalten 0·82 g Bernsteinsäure
Ätherschicht: 10 ccm „ 0·115 g „

Das Verhältnis = 7·1.

b) Benzoesäure — Äther — Wasser. $T = 23{\cdot}5^{\circ}$.

Einzelne Löslichkeiten:

Äther: 10 ccm der gesättigten Lösung enthalten 2·16 g Benzoesäure
Wasser: 10 ccm „ „ „ „ 0·032 g „

Das Verhältnis der beiden Löslichkeiten = 67·6.

Dreifacher Punkt:

Ätherschicht: 10 ccm enthalten 3·54 g Benzoesäure
Wasserschicht: 10 ccm „ 0·046 g „

Das Verhältnis = 77·0.

Solche Fälle lassen sich dadurch ungezwungen erklären, dass die Volumänderungen der beiden Schichten, welche durch gegenseitige Löslichkeit der Solventen entstehen, die Änderungen des Verteilungskoeffizienten beinahe kompensieren. In der Tat verlaufen die Konzentrationskurven für einzelne Phasen, wie weiter unten angegeben wird, fast geradlinig. Ein analoger Fall scheint an dem System Jod — Äther — Glykol (Landau) vorzuliegen: der Verteilungskoeffizient

bleibt für verschiedene Konzentrationen annähernd konstant, während er nicht dem Verhältnisse der einzelnen Löslichkeiten entspricht. Bedauerlicherweise hat der Verfasser nicht den dreifachen Punkt bestimmt.

Das System Bernsteinsäure — Äther — Wasser bietet ein spezielles Interesse, weil nicht nur die Ätherlöslichkeit der Säure in Gegenwart von Wasser erhöht wird, sondern auch die Wasserlöslichkeit derselben in Gegenwart von Äther, obgleich Äther selbst relativ schwach die Bernsteinsäure zu lösen vermag. Das gleiche, mutatis mutandis, gilt auch für das System Benzoesäure — Äther — Wasser, da das Wasser, welches ein relativ schwaches Solvent für die Benzoesäure darstellt, die Löslichkeit derselben in Äther merklich erhöht.

3. Schliesslich sind auch solche Systeme beobachtet worden, für welche bei veränderlichem Verteilungskoeffizienten die einzelnen Sättigungsgleichgewichte nicht mit dem ternären Gleichgewicht übereinstimmen.

a) Oxalsäure — Äther — Wasser. $T = 23{\cdot}5^{\circ}$.

Einzelne Löslichkeiten:

Wasser: 10 ccm der gesättigten Lösung enthalten 1·04 g Oxalsäure
Äther: 10 ccm „ „ „ „ 0·137 g „

Das Verhältnis der beiden Löslichkeiten = 7·6.

Dreifacher Punkt:

Wasserschicht: 10 ccm enthalten 1·05 g Oxalsäure
Ätherschicht: 10 ccm „ 0·106 g „

Das Verhältnis = 10·2.

In diesem Falle wird die Ätherlöslichkeit der Säure durch Wasser herabgesetzt.

b) Weinsäure — Äther — Wasser. $T = 23{\cdot}5^{\circ}$.

Einzelne Löslichkeiten:

Wasser: 10 ccm der gesättigten Lösung enthalten 14·7 g Weinsäure
Äther: 10 ccm „ „ „ „ 0·057 g „

Das Verhältnis der beiden Löslichkeiten = 256·0.

Dreifacher Punkt:

Wasserschicht: 10 ccm enthalten 13·7 g Weinsäure
Ätherschicht: 10 ccm „ 0·16 g „

Das Verhältnis = 86·0.

Durch das Wasser wird die Ätherlöslichkeit der Säure ausserordentlich stark vergrössert. In Gegenwart von Weinsäure wächst auch die gegenseitige Lösekraft der Solventen, was in der auffallenden

Konvergenz der Konzentrationskurven für einzelne Phasen deutlich hervortritt (vgl. Tabelle S. 372).

c) Benzoesäure — Benzin — Wasser. $T = 23.5^{\circ}$.

Einzelne Löslichkeiten:

Benzin: 10 ccm der gesättigten Lösung enthalten 0·127 g Benzoesäure
Wasser: 10 ccm „ „ „ „ 0·031 g „

Das Verhältnis der beiden Löslichkeiten = 4·1.

Dreifacher Punkt:

Benzinschicht: 10 ccm enthalten 0·0998 g Benzoesäure
Wasserschicht: 10 ccm „ 0·033 g „

Das Verhältnis = 3·3.

Der Unterschied scheint den Versuchsfehler zu übersteigen. Dafür spricht auch der Umstand, dass im dreifachen Punkte die beiden Schichten ausserordentlich gegen kleinste Temperaturschwankungen empfindlich sind, indem sie sehr leicht trübe werden.

d) Jod — Toluol — Wasser. $T = 25^{\circ}$.

Einzelne Löslichkeiten:

Toluol: 10 ccm der gesättigten Lösung enthalten 0·356 g Jod
Wasser: 1 Liter „ „ „ enthält 0·30 g „

Das Verhältnis der beiden Löslichkeiten = 119·0.

Dreifacher Punkt:

Toluolschicht: 10 ccm enthalten 0·350 g Jod
Wasserschicht: 1 Liter enthält 0·36 g „

Das Verhältnis = 97·5.

e) Jod — Chloroform — Wasser. $T = 25^{\circ}$.

Einzelne Löslichkeiten:

Chloroform: 10 ccm der gesättigten Lösung enthalten 0·338 g Jod
Wasser: 1 Liter „ „ „ enthält 0·30 g „

Das Verhältnis der beiden Löslichkeiten = 112·7.

Chloroformschicht: 10 ccm enthalten 0·297 g Jod
Wasserschicht: 1 Liter enthält 0·425 g „

Das Verhältnis = 70.

f) Mandelsäure — Benzol — Wasser. $T = 19.0^{\circ}$.

Einzelne Löslichkeiten:

Wasser: 10 ccm der gesättigten Lösung enthalten 1·265 g Mandelsäure
Benzol: 10 ccm „ „ „ „ 0·00746 g „

Das Verhältnis der beiden Löslichkeiten = 170·0.

Wasserschicht: 10 ccm enthalten 0·674 g Mandelsäure
Benzolschicht: 10 ccm „ 0·00746 g „
Das Verhältnis = 90·0.

Dieser Fall ist besonders interessant. Die Benzollöslichkeit der Säure wird durch Wasser nicht beeinflusst, während die Wasserlöslichkeit der Säure in Gegenwart von Benzol beinahe auf die Hälfte herabgedrückt wird. Zuerst dachten wir an die Möglichkeit der Existenz von zwei verschieden festen Phasen. In der Tat kristallisiert Mandelsäure aus Benzol in kleinen Nadeln, statt der kleinen Tafeln, welche für die Kristallisation aus Wasser üblich sind. Es ist uns aber nicht gelungen, irgendwelche Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der beiden Formen zu konstatieren (Löslichkeit, Schmelzpunkt). Vielmehr handelt es sich um einen eigenartigen Gang der Konzentrationskurven für beide einzelnen Phasen. Sie verlaufen nämlich beide praktisch geradlinig (vgl. Tabelle S. 366). Es ist theoretisch wohl möglich, dass die Sättigungskonzentration der Mandelsäure in Benzol bei der Verteilung derselben zwischen Wasser und Benzol früher erreicht wird, als die Sättigungskonzentration für die Wasserschicht, so dass die höheren Konzentrationen in der Wasserschicht metastabil gegenüber der Benzolschicht erscheinen und daher bei höheren Wasserkonzentrationen die Säure aus Benzolschicht auskristallisieren soll. Das gleiche haben wir auch an dem System Mandelsäure — Anisol — Wasser beobachtet[1]). Dagegen das System Mandelsäure — Äther — Wasser gibt davon abweichende Resultate, indem bei einer bestimmten Säurekonzentration eine gegenseitige Auflösung der beiden Schichten eintritt, ähnlich wie es Klobbie für Malonsäure — Äther — Wasser beobachtet hat.

B. Verteilungskonzentrationen für einzelne Phasen.

Erster Fall. Beide Verteilungskonzentrationsisothermen für einzelne Phasen verlaufen praktisch gerade.

1. Am nächsten stehen zu diesem allerdings schwer experimentell realisierbaren Falle die beiden von uns untersuchten Systeme mit Mandelsäure, als gelöste Substanz, nämlich: Mandelsäure — Benzol — Wasser und Mandelsäure — Anisol — Wasser.

---

[1]) Theoretisch gesprochen sollen ähnliche Fälle dann eintreten, wenn bei einem geradlinigen Verlauf der einzelnen Isothermen der beiden Phasen die Tangenten der Winkel, welche diese Isothermen mit der Abszissenachse bilden, nicht genau wie die Ordinaten bei den Sättigungskonzentrationen der beiden Schichten sich verhalten.

a) Mandelsäure — Benzol — Wasser.

$C_1(H_2O)$ Gramm im Liter	$C_2(C_6H_6)$ Gramm	$\frac{C_1}{C_2}$
67·4	0·746	90·0 dreifacher Punkt
42·2	0·468	90·0
29·9	0·336	89·0
14·6	0·165	89·0

b) Mandelsäure — Anisol — Wasser.

$C_1(H_2O)$ Gramm im Liter	(C_2 Anisol) Gramm	$\frac{C_1}{C_2}$
71·6	13·25	5·4 dreifacher Punkt
63·25	11·78	5·4
45·60	8·52	5·4
40·00	7·52	5·3
13·83	2·58	5·4
10·50	1·89	5·6

Einige Versuche bei 40° mit Mandelsäure — Benzol — Wasser angestellt haben uns gezeigt, dass auch bei dieser Temperatur der Verteilungskoeffizient unabhängig von der Gesamtkonzentration bleibt, und dabei eine zwar unbedeutend, doch merklich andere absolute Grösse als bei 19° hat.

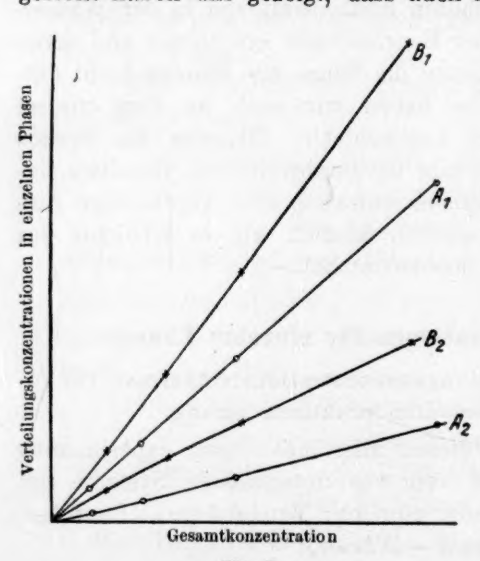


Fig. 2.

A_1 = Wasserschicht für Bernsteinsäure.
A_2 = Ätherschicht „ „
B_1 = Ätherschicht für Benzoesäure.
B_2 = Wasserschicht „ „

2. Einige Verteilungsversuche, welche einen praktisch konstanten Verteilungskoeffizienten und dabei, wie wir es konstatiert haben, geradlinige Isothermen liefern, sind in der Literatur beschrieben, nämlich:

$NH_3 - CHCl_3 - H_2O$ (Hantzsch),

$HgCl_2$ — Toluol — Wasser (Strömholm),

$H_3BO_3 - C_5HOH - H_2O$ (Bodländer).

3. Weniger als 10% Schwankungen geben auch die Werte der Verteilungskoeffizienten für die Systeme: Bernsteinsäure bzw. Benzoesäure — Äther — Wasser, obgleich, wie oben gezeigt wurde, eine gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung der betreffenden Stoffe zweifellos angenommen werden muss. Die zugehörigen Isothermen verlaufen beinahe geradlinig, lassen jedoch eine schwache Divergenz für Benzoesäure bzw. Konvergenz für Bernsteinsäure erkennen (vgl. Fig. 2).

a) Bernsteinsäure — Äther — Wasser.

$C_1(H_2O)$ Gramm im Liter	(C_2 Äther) Gramm	$\frac{C_1}{C_2}$
9·75	1·33	7·33
19·10	2·66	7·18
39·40	5·54	7·12
81·60	11·54	7·08 dreifacher Punkt

b) Benzoesäure — Äther — Wasser.

$C_1(H_2O)$ Gramm im Liter	(C_2 Äther) Gramm	$\frac{C_1}{C_2}$
0·765	53·80	70
1·58	114·5	72
1·90	140·5	74
2·68	212·0	79
4·60	351·0	77 dreifacher Punkt

Zweiter Fall. Eine der Isothermen verläuft annähernd linear, die andere ist gekrümmt.

1. Benzoesäure — Benzol — Wasser.

Dieser Fall ist von Nernst eingehend studiert worden; wir haben doch einige Messungen angestellt, um auch das Verhalten der konzentrierten Lösungen zu prüfen. Die Ergebnisse von Nernst, sowie auch die unsrigen lassen sich sehr befriedigend nach den angenäherten Formeln:

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1\cdot5 : \log 2\cdot06}} = \frac{C_1}{C_2^{0\cdot56}} \quad \text{(Nernst)}$$

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1\cdot48 : \log 2\cdot06}} = \frac{C_1}{C_2^{0\cdot54}} \quad \text{(Schilow und Lepin)}$$

berechnen.

Versuche von Nernst.

$C_1(H_2O)$ Mol im Liter	$C_2(C_6H_6)$ Mol	$\frac{C_1}{C_2}$	$\frac{C_1^2}{C_2}$	$\frac{C_1}{C_2^{0.56}}$
0·0163	0·0535	0·302	0·050	0·084
0·0197	0·0753	0·262	0·051	0·084
0·0244	0·099	0·246	0·060	0·090
0·0369	0·194	0·190	0·070	0.092
0·0452	0·273	0·162	0·076	0·094
0·0596	0·444	0·134	0·080	0·094
0·0788	0·737	0·107	0·084	0·093
0·0976	1·050	0·093	0·091	0·095
0·1500	2·420	0·062	0·093	0·091
0·1952	4·120	0·048	0·090	0·088
0·2890	9·700	0·031	0·086	0·081

Unsere Versuche.

$C_1(H_2O)$ Gramm im Liter	$C_2(C_6H_6)$ Gramm	$\frac{C_1}{C_2^{0.54}}$
0·718	5·38	0·29
1·078	11·46	0·29
1·560	22·85	0·29
2·260	48·40	0·28
3·290	97·00	0·25 dreifacher Punkt

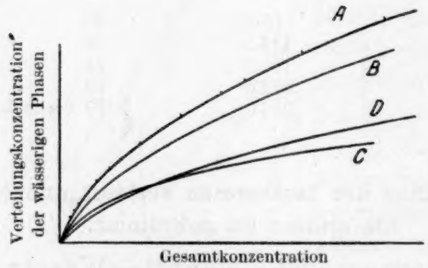


Fig. 3.

A = Wasserschicht für Benzoesäure — Benzol — Wasser.
B = „ „ Benzoesäure — Toluol — Wasser.
C = „ „ Benzoesäure — Anisol — Wasser.
D = „ „ Pikrinsäure — Toluol — Wasser.

Auf der Fig. 3 A ist die Isotherme für die Wasserschicht in willkürlichen Einheiten dargestellt. Die Isotherme der Benzolschicht ist praktisch eine Gerade, verläuft sehr steil und kann daher nicht bequem in denselben Einheiten aufgezeichnet werden.

Dasselbe System: Benzoesäure — Benzol — Wasser wurde von Hendrixson bei verschiedenen Temperaturen untersucht; die beiden

Isothermen verlaufen im Ganzen den oben angegebenen vollständig analog: indem die Benzolisotherme unabhängig von der Temperatur, fast geradlinig bleibt, die Wasserisotherme ist dagegen numerisch bei verschiedenen Temperaturen etwas verschieden, so dass n bei 10° gleich $\frac{\log 1{\cdot}45}{\log 2{\cdot}06} = 0{\cdot}51$, bei 40° gleich $\frac{\log 1{\cdot}51}{\log 2{\cdot}07} = 0{\cdot}54$ ist.

2. Benzoesäure — Toluol (bzw. Xylol) — Wasser.

Diese beiden Fälle lassen sich genau nach der Formel

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1\cdot 45 : \log 2\cdot 10}} = \frac{C_1}{C_2^{0\cdot 50}} = \frac{C_1^2}{C_2}$$

berechnen, was den Nernstschen Voraussetzungen über den Einfluss des molekularen Zustandes des verteilten Stoffes zahlenmässig vollständig entspricht. Wenn wir aber, wie Nernst es tut, die Abweichungen für das System Benzoesäure — Benzol — Wasser ausschliesslich durch Dissoziation der einzelnen Molekel der Benzoesäure in der Wasserschicht und der Doppelmoleküle derselben in der Benzolschicht erklären wollen, so wären die Versuchsergebnisse bei dem Ersatz von Benzol durch Toluol (Xylol) nicht anders zu deuten, als dass weder in Toluol (Xylol) selbst die Doppelmoleküle von Benzoesäure zerfallen können, noch in Wasser bei Gegenwart von Toluol (Xylol) eine Dissoziation der Benzoesäure eintreten kann.

a) Benzoesäure — Toluol — Wasser (vgl. Fig. 3 *B*).

$C_1 (H_2O)$ Gramm im Liter	C_2 (Toluol) Gramm	$\frac{C_1}{C_2^{0\cdot 50}}$
0·844	6·58	0·33
1·285	15·90	0·32
1·580	23·88	0·32
1·810	30·19	0·33
2·090	42·20	0·32
2·755	69·70	0·33 dreifacher Punkt

b) Benzoesäure — Xylol — Wasser.

$C_1 (H_2O)$ Gramm im Liter	C_2 (Xylol) Gramm	$\frac{C_1}{C_2^{0\cdot 50}}$
1·135	10·43	0·35
1·720	25·00	0·35
2·230	43·25	0·34
2·825	61·70	0·37 dreifacher Punkt

3. Pikrinsäure — Toluol — Wasser (vgl. Fig. 3 *D*).

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1\cdot48 : \log 2\cdot02}} = \frac{C_1}{C_2^{0\cdot56}}.$$

$C_1 (H_2O)$ Gramm im Liter	C_2 (Toluol) Gramm	$\frac{C_1}{C_2}$	$\frac{C_1}{C_2^{0\cdot56}}$
2·36	5·34	0·435	0·92
3·52	11·32	0·340	0·93
6·50	32·15	0·198	0·94
9·80	68·00	0·144	0·92
12·20	105·00	0·116	0·91 dreifacher Punkt

4. Benzoesäure — Anisol — Wasser (vgl. Fig. 3 *C*)

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1\cdot55 : \log 2\cdot0}} = \frac{C_1}{C_2^{0\cdot63}}.$$

$C_1 (H_2O)$ Gramm im Liter	C_2 (Anisol) Gramm	$\frac{C_1}{C_2^{0\cdot63}}$
0·627	9·42	0·15
1·020	19·65	0·16
1·495	35·20	0·16
2·330	76·00	0·15
2·870	111·50	0·15 dreifacher Punkt

5. Benzoesäure — Phenetol — Wasser.

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1\cdot54 : \log 2\cdot0}} = \frac{C_1}{C_2^{0\cdot63}}.$$

$C_1 (H_2O)$ Gramm im Liter	C_2 (Phenetol) Gramm	$\frac{C_1}{C_2^{0\cdot63}}$
1·064	17·7	0·18
1·733	35·1	0·18
3·110	93·9	0·18 dreifacher Punkt

6. Benzoesäure — Amyläther — Wasser.

Dieser Fall verdient ein gewisses Interesse, da die Isotherme für die Wasserschicht praktisch geradlinig verläuft, obgleich die Lösekraft von Amyläther gegenüber der Benzoesäure derjenigen von Wasser weit überlegen ist (vgl. Fig. 4).

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 2 : \log 2\cdot25}} = \frac{C_1}{C_2^{0\cdot85}}.$$

C_1 (H_2O) Gramm im Liter	C_2 (Amyläther) Gramm	$\frac{C_1}{C_2^{0.85}}$
3·41	51·70	0·119
1·79	23·90	0·118
1·19	15·08	0·119
0·634	7·17	0·118

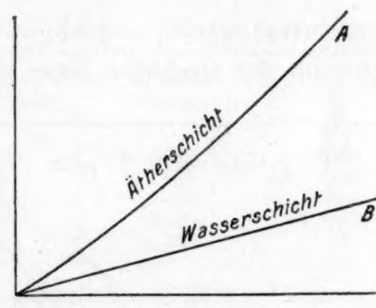


Fig. 4.

7. Bernsteinsäure — Amyläther — Wasser.

Dieser Fall ist besonders auffallend: die Wasserisotherme ist praktisch eine Gerade, dagegen ist die Ätherisotherme gekrümmt und hat einen ähnlichen Verlauf, wie die Wasserisotherme für das System: Benzoesäure — Benzol — Wasser. Die Zahlen entsprechen der Formel:

$$K = \frac{C_2}{C_1^{\log 1\cdot5 : \log 2\cdot0}} = \frac{C_2}{C_1^{0\cdot58}},$$

welche dem oben angegebenen Werte von K für das System: Benzoesäure — Benzol — Wasser annähernd reziprok erscheint

$$\left(K = \frac{C_1}{C_2^{0\cdot56}}\right).$$

Wenn man für die theoretischen Betrachtungen den Nernstschen idealen Fall:

$$K = \frac{C_1^2}{C_2}$$

zugrunde legt, so kommt man unwillkürlich zum Schlusse, es seien die Molekel der Bernsteinsäure im Wasser doppelt assoziiert, dagegen einzeln in Amyläther.

$C_1 (H_2O)$ Gramm im Liter	C_2 (Äther) Gramm	$\frac{C_2}{C_1^{0.58}}$
65·60	0·708	0·063 dreifacher Punkt
48·30	0·564	0·060
42·70	0·541	0·061
26·75	0·448	0·067
19·14	0·355	0·064

8. Oxalsäure (Weinsäure) — Äther — Wasser.

Nur die Versuche mit der Oxalsäure lassen sich nach der angenäherten Formel

$$K = \frac{C_2}{C_1^{\log 2·36 : \log 2·0}} = \frac{C_2}{C_1^{1·24}}$$

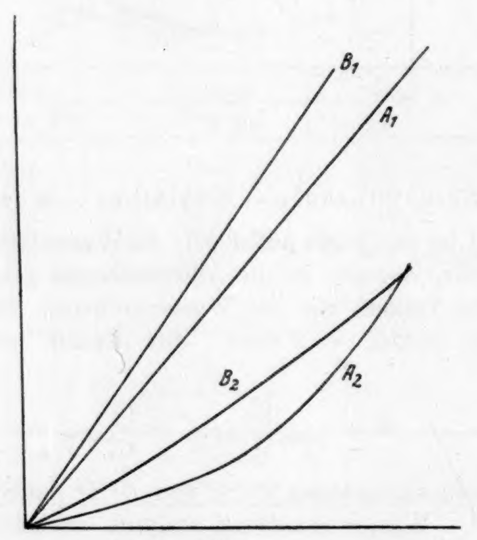


Fig. 5.

A_1 = Wasserschicht für Weinsäure — Äther — Wasser.
A_2 = Ätherschicht für Weinsäure — Äther — Wasser.
B_1 = Wasserschicht für Oxalsäure — Äther — Wasser.
B_2 = Ätherschicht für Oxalsäure — Äther — Wasser.

berechnen, es gelingt aber nicht, irgendeinen Wert von n für die Versuche mit Weinsäure auszusuchen, um einigermassen konstante Zahlen für den Verteilungskoeffizienten zu bekommen: die Ätherisotherme ist in diesem Falle zu stark gekrümmt, um einen brauchbaren mittleren Wert von n liefern zu können (vgl. Fig. 5).

a) Oxalsäure — Äther — Wasser (siehe Fig. 5 B_1 und B_2).

$C_1 (H_2O)$ Gramm im Liter	C_2 (Äther) Gramm	$\frac{C_2}{C_1^{1 \cdot 24}}$
5·94	0·322	0·035
12·98	0·792	0·033
26·00	1·830	0·032
49·70	4·140	0·033
105·00	10·600	0·033 dreifacher Punkt

b) Weinsäure — Äther — Wasser (siehe Fig. 5 A_1 und A_2).

$C_1 (H_2O)$ Gramm im Liter	C_2 (Äther) Gramm	$\frac{C_2}{C_1} \cdot 100$
167·0	0·742	0·44
336·0	1·540	0·45
668·0	3·670	0·55
1074·0	8·900	0·83
1370·0	16·000	1·17 dreifacher Punkt

9. Benzoesäure — Chloroform — Wasser (Versuche von Hendrixson[1]).

a) Versuche bei 10°. $K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1 \cdot 45 : \log 2 \cdot 06}} = \frac{C_1}{C_2^{0 \cdot 51}}$.

$C_1 (H_2O)$	$C_2 (CHCl_3)$	$\frac{C_1}{C_2^{0 \cdot 51}}$
0·0416	0·1830	0·098
0·0537	0·3036	0·099
0·0619	0·3941	0·100
0·0654	0·4339	0·099
0·2113	4·1859	0·100

b) Versuche bei 40°. $K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1 \cdot 51 : \log 2 \cdot 07}} = \frac{C_1}{C_2^{0 \cdot 57}}$.

$C_1 (H_2O)$	$C_2 (CHCl_3)$	$\frac{C_1}{C_2^{0 \cdot 57}}$
0·0516	0·1760	0·14
0·0655	0·2648	0·14
0·0863	0·4118	0·14
0·1770	1·3921	0·14
0·3106	4·0870	0·14

Die Temperaturerhöhung hat auch in diesem Falle, wie bei dem System Benzoesäure — Benzol — Wasser (vgl. oben), nur die Änderung von β_1 für die Wasserschicht zur Folge.

[1] Zeitschr. f. anorg. Chemie **13**, 73 (1897).

10. Pyridin — Toluol — Wasser (Versuche von Hantzsch).

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1 \cdot 95 : \log 2 \cdot 06}} = \frac{C_1}{C_2^{0 \cdot 92}}.$$

V	$C_1 (H_2O)$ Mol im Liter	C_1 (Toluol)	$\frac{C_1}{C_2^{0 \cdot 92}}$	$\frac{C_1}{C_2}$
6·1	0·0517	0·1129	0·38	0·46
12·2	0·0261	0·0559	0·37	0·47
24·6	0·0132	0·0275	0·36	0·48
48·9	0·0067	0·0137	0·35	0·50
100·6	0·0033	0·0066	0·34	0·55
187·4	0·0019	0·0034	0·35	0·63
365·5	0·0011	0·0017	0·35	0·65
590·0	0·0007	0·0010	0·39	0·70

Der analoge Fall Pyridin — Benzol — Wasser gibt nach den Versuchen von Hantzsch etwas abweichendes Resultat, indem beide Isothermen merklich gekrümmt sind. Die Zahlen lassen sich in diesem Falle sehr befriedigend nach der Formel:

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1 \cdot 88 : \log 2 \cdot 20}} = \frac{C_1}{C_2^{0 \cdot 8}}$$

berechnen.

Dritter Fall. Beide Isothermen sind gekrümmt.

1. Salicylsäure — Benzol — Wasser (Versuche von Nernst bei 25°).

Obgleich die Isothermen bei niederen Gesamtkonzentrationen einen Schneidepunkt aufweisen (vgl. Fig. 6), lassen sich doch die Zahlen nach der allgemeinen angenäherten Formel

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1 \cdot 59 : \log 2 \cdot 2}} = \frac{C_1}{C_2^{0 \cdot 59}}$$

berechnen.

$C_1 (H_2O)$ Mol im Liter	$C_2 (C_6H_6)$	$\frac{C_1}{C_2}$	$\frac{C_1^2}{C_2}$	$\frac{C_1}{C_2^{0 \cdot 59}}$
0·0363	0·0184	1·97	0·71	0·38
0·0668	0·0504	1·32	0·88	0·39
0·094	0·0977	0·96	0·90	0·37
0·126	0·146	0·86	1·09	0·39
0·210	0·329	0·64	1·34	0·41
0·283	0·533	0·53	1·50	0·41
0·558	1·650	0·34	1·90	0·41
0·756	2·810	0·27	2·03	0·41
0·912	4·340	0·21	1·92	0·38

Dasselbe System wurde von Hendrixson bei 40° untersucht; es folgt aus seinen Versuchen, dass nur der Wert von β_1 für die Wasserschicht bedeutend geändert wird, wie es auch für die Benzoesäure der Fall ist (vgl. oben). Die Berechnung geschieht nach der Formel:

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1.68 : \log 2.15}} = \frac{C_1}{C_2^{0.68}}\,.$$

$C_1\,(H_2O)$ Mol im Liter	$C_2\,(C_6H_6)$	$\frac{C_1}{C_2^{0.68}}$
0·0520	0.0800	0·29
0·0767	0·1369	0·30
0·1438	0·3298	0·36
0·2440	0·7079	0·36
0·3126	1·0330	0·34
0·4028	1·5250	0·32

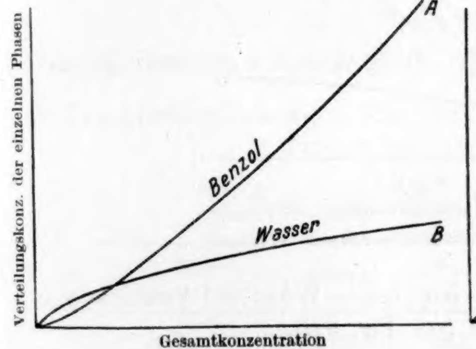


Fig. 6.

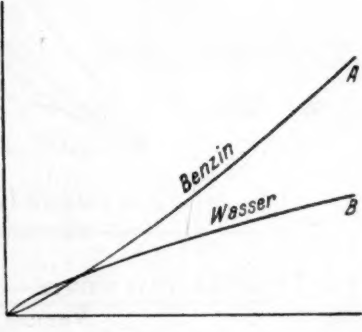


Fig. 7.

2. Benzoesäure — Benzin — Wasser (vgl. Fig. 7)

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1.5 : \log 2.2}} = \frac{C_1}{C_2^{0.52}}\,.$$

$C_1\,(H_2O)$ Gramm im Liter	C_2 (Benz.)	$\frac{C_1}{C_2^{0.52}}$
3·29	9·980	0·99 dreifacher Punkt
2·370	5·680	0·97
1·628	2·540	0·99
1·015	0·996	1·02
0·568	0·376	0·97

3. Trichlorbuttersäure — Benzol — Wasser, nach Nernst (vgl. Fig. 8 *A*).

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1\cdot35 : \log 2\cdot2}} = \frac{C_1}{C_2^{0\cdot38}} .$$

C_1 (H_2O) Mol im Liter	C_2 (C_6H_6)	$\frac{C_1}{C_2}$	$\frac{C_1^2}{C_2}$	$\frac{C_1}{C_2^{0\cdot38}}$
0·0916	0·0645	1·42	0·130	0·26
0·1225	0·1225	1·00	0·122	0·27
0·2320	0·6516	0·36	0·083	0·27
0·2610	1·0130	0·26	0·067	0·27

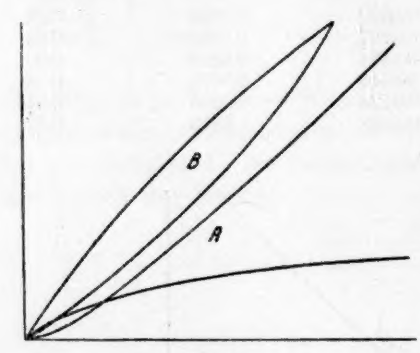


Fig. 8.
A = Trichlorbuttersäure — Benzol — Wasser.
B = Trichlorbuttersäure — Amylen — Wasser.

4. Trichlorbuttersäure — Amylen — Wasser. Versuche von Nernst (vgl. Fig. 8 *B*).

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1\cdot75 : \log 2\cdot47}} = \frac{C_1}{C_2^{0\cdot62}} .$$

C_1 (H_2O) Mol im Liter	C_2 (Amylen)	$\frac{C_1}{C_2}$	$\frac{C_1^2}{C_2}$	$\frac{C_1}{C_2^{0\cdot62}}$
0·0916	0·0484	1·89	0·17	0·60
0·1225	0·0877	1·40	0·17	0·55
0·2320	0·2064	1·12	0·26	0·62
0·2610	0·2580	1·01	0·27	0·60

Obgleich die beiden Isothermen bei einer bestimmten Konzentration sich schneiden und auf ihrem ganzen Verlauf sich als konvergent erweisen, gibt doch die Berechnung nach der oben angenäherten Formel befriedigende Resultate.

5. Trichloressigsäure — Benzol — Wasser. Versuche von Nernst (vgl. Fig. 9*A*).

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1\cdot 85 : \log 3\cdot 5}} = \frac{C_1}{C_2^{0\cdot 49}}.$$

$C_1\,(H_2O)$	$C_2\,(C_6H_6)$	$\frac{C_1}{C_2}$	$\frac{C_1^2}{C_2}$	$\frac{C_1}{C_2^{0\cdot 49}}$
0·329	0·0148	22·2	7·3	0·26
0·567	0·0374	15·2	8·7	0·28
0·929	0·1038	8·9	8·3	0·28
1·058	0·1540	6·9	7·3	0·26
1·310	0·2350	5·6	7·3	0·22

Die Zahlen entsprechen numerisch sehr nahe der Formel von Nernst:

$$K = \frac{C_1^2}{C_2} = q\,\frac{C_1}{C_2^{0\cdot 50}}.$$

Der Exponent n kommt aber als ein kompliziertes Verhältnis

$$\frac{\log \beta_1}{\log \beta_2} = \frac{\log 1\cdot 85}{\log 3\cdot 5}$$

heraus (vgl. unten einen ähnlichen Fall: HNO_3 — Äther — Wasser S. 379).

6. Trichloressigsäure — Amylen — Wasser. Versuche von Nernst (vgl. Fig. 9*B*).

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1\cdot 93 : \log 2\cdot 8}} = \frac{C_1}{C_2^{0\cdot 64}}.$$

$C_1\,(H_2O)$ Gramm im Liter	C_2 (Amylen)	$\frac{C_1}{C_2}$	$\frac{C_1^2}{C_2}$	$\frac{C_1}{C_2^{0\cdot 64}}$
0·329	0·0206	16·0	5·25	0·39
0·567	0·0490	11·5	6·55	0·39
0·929	0·1070	8·7	8·05	0·39
1·058	0·1420	7·5	7·90	0·37
1·310	0·1840	7·1	9·33	0·39
1·580	0·2420	6·5	10·30	0·39

Auf die Systeme Benzol — Wasser bzw. Amylen — Wasser hat Nernst ein Verfahren angewendet, welches später von Landau im weiteren Umfange benützt wurde. Das Verfahren fusst auf der Annahme, dass, wenn derselbe Stoff unabhängig in zwei zweiphasigen Systemen, welche eine gemeinsame Phase enthalten, verteilt wird, die beiden Phasen, welche einzeln mit der gemeinsamen Phase im Gleichgewicht stehen, auch miteinander im Gleichgewicht sein müssen. Wenn wir nun nnseren Standpunkt über die unbedingt notwendige Beeinflussung der gegenseitigen Löslichkeit von zwei Solventen durch den

gleichzeitig in beiden gelösten Stoff anerkennen wollen, so erscheint die Schlussfolgerung von Nernst und Landau sehr zweifelhaft und soll auf jeden Fall mit grösster Vorsicht praktisch angewendet werden, und zwar ausschliesslich auf solche Systeme, für welche das Ausbleiben der gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussungen streng bewiesen ist.

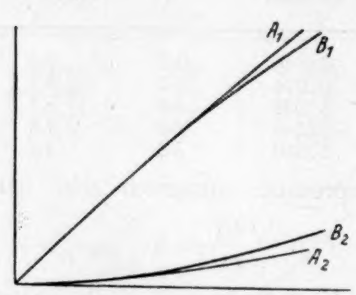


Fig. 9.
A_1 und A_2 = Trichloressigsäure — Benzol — Wasser.
B_1 und B_2 = Trichloressigsäure — Amylen — Wasser.

7. Salicylsäure — Chloroform — Wasser (Versuche von Hendrixson). $T = 10^\circ$.

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1\cdot 49 : \log 2\cdot 16}} = \frac{C_1}{C_2^{0\cdot 52}}.$$

C_1 (H_2O) Mol im Liter	C_2 ($CHCl_3$)	$\frac{C_1}{C_2^{0\cdot 52}}$
0·0587	0·0884	0·21
0·0915	0·1893	0·21
0·2344	1·1281	0·23
0·2458	1·2393	0·22
0·2472	1·2538	0·22

$$T = 40^\circ. \quad K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1\cdot 62 : \log 2\cdot 15}} = \frac{C_1}{C_2^{0\cdot 63}}.$$

C_1 (H_2O) Mol im Liter	C_2 ($CHCl_3$)	$\frac{C_1}{C_2^{0\cdot 63}}$
0·0671	0·0950	0·30
0·0981	0·1660	0·30
0·1637	0·3551	0·31
0·2517	0·7018	0·31
0·3179	1·0595	0·31
0·3641	1·3925	0·30
0·5374	2·7775	0·28
0·6106	3·5140	0·28

Es wird wiederum nur β_1 der Wasserschicht durch die Temperaturänderungen beeinflusst (vgl. analoge Fälle oben).

8. HNO_3 — Äther — Wasser [Versuche von Riesenfeld[1])].

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log 1\cdot 91 : \log 3\cdot 56}} = \frac{C_1}{C_2^{0\cdot 51}}.$$

C_1 (Wasser) Mol im Liter	C_2 (Äther)	$\frac{C_1}{C_2^{0\cdot 51}}$
4·980	3·430	2·7
2·770	1·190	2·5
1·770	0·354	3·0
0·997	0·0904	3·4
0·531	0·0242	3·6
0·233	0·00523	3·4
0·117	0·00211	2·7
0·058	0·000558	2·7

C. Verteilung von Stoffen mit unendlicher Löslichkeit in beiden Solventen.

(Versuche von M. Jantschak.)

Solche Systeme entsprechen einer starken Konvergenz der gekoppelten Isothermen und führen schliesslich zur vollständigen Mischung der beiden Solventen. Es wurden von uns folgende Fälle untersucht:

1. Systeme: Aliphatische Säuren — Äther — Wasser.

Da es sich in den nachstehenden Versuchen um relative Zahlen handelt, so sind die Versuchsergebnisse in ccm $^1/_{10}$ norm. Lösung ausgedrückt, welche einem ccm der betreffenden Flüssigkeit bzw. Flüssigkeitsschicht entsprechen.

Diese, wie auch alle nachstehenden analogen Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass die Flüssigkeit, welche genau der kritischen Mischungskonzentration bei gleichen Mengen der beiden Solventen entspricht, durch Zusatz ebenfalls von gleichen Volumina derselben regelmässig bis zu bestimmten Bruchteilen der Anfangskonzentration verdünnt wurden.

---

[1]) Zitiert nach Jüttner: Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, 74 (1901).

a) Ameisensäure (vgl. Fig. 10, 1).

Relative Gesamtkonzentration	Konzentration (ccm $^1/_{10}$ norm.) Ätherschicht	Wasserschicht	$K = \frac{C_1}{C_2}$ Krit. Misch.-Konz.
1	66·95	—	—
$^7/_8$	51·31	64·34	1·25
$^3/_4$	41·91	58·69	1·40
$^1/_2$	23·91	40·87	1·71
$^1/_4$	10·61	22·61	2·13
$^1/_8$	4·87	11·52	2·36
$^1/_{16}$	2·36	5·99	2·54

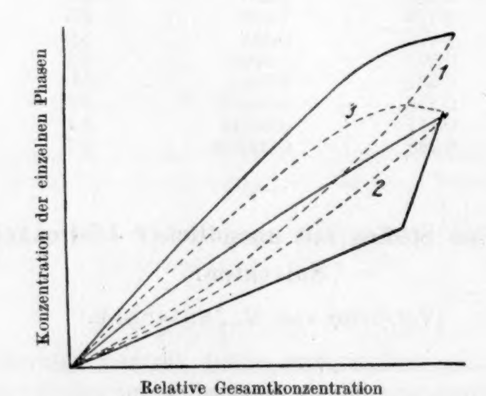


Fig. 10.

1 = Ameisensäure. 2 = Essigsäure. 3 = Propionsäure. Punktierte Linien = Ätherschichten. Schwarze Linien = Wasserschichten. Ordinatenachse = Verteilungskonzentrationen der einzelnen Schichten. Abszissenachse = Gesamtkonzentrationen bzw. relative Volumina in Bruchteilen der Mischungskonzentration bzw. Volumen.

b) Essigsäure (vgl. Fig. 10, 2).

Relative Gesamtkonzentration	Konzentration (ccm $^1/_{10}$ norm.) Ätherschicht	Wasserschicht	$K = \frac{C_1}{C_2}$ Krit. Misch.-Konz.
1	49·39	—	—
$^7/_8$	42·17	45·65	1·08
$^3/_4$	34·61	40·00	1·15
$^1/_2$	20·86	27·39	1·31
$^1/_4$	9·57	14·96	1·58
$^1/_8$	4·26	8·00	1·88
$^1/_{16}$	2·04	4·09	2·00

c) Propionsäure (vgl. Fig. 10, 3).

Relative Gesamt-konzentration	Konzentration (ccm $^1/_{10}$ norm.)		$K = \frac{C_1}{C_2}$
	Ätherschicht	Wasserschicht	Krit. Misch.-Konz.
1	50·88	—	—
$^7/_8$	52·18	28·69	0·55
$^3/_4$	48·70	23·03	0·55
$^1/_2$	34·78	14·61	0·42
$^1/_4$	19·31	7·83	0·41
$^1/_8$	9·32	4·26	0·46
$^1/_{16}$	4·61	2·30	0·50

2. Systeme: Aliphatische Säuren — Benzol — Wasser.

a) Essigsäure (vgl. Fig. 11, 1).

Relative Gesamt-konzentration	Konzentration (ccm $^1/_{10}$ norm.)		$K = \frac{C_1}{C_2}$
	Benzolschicht	Wasserschicht	Krit. Misch.-Konz.
1	107·6	—	—
$^7/_8$	38·26	107·8	2·8
$^3/_4$	26·79	101·0	3·8
$^1/_2$	14·96	80·41	5·4
$^1/_4$	4·78	44·35	9·3
$^1/_8$	1·74	24·35	13·8
$^1/_{16}$	0·57	13·04	22·9

b) Propionsäure (vgl. Fig. 11, 2).

Relative Gesamt-konzentration	Konzentration (ccm $^1/_{10}$ norm.)		$K = \frac{C_1}{C_2}$
	Benzolschicht	Wasserschicht	Krit. Misch.-Konz.
1	73·48	—	—
$^7/_8$	59·99	65·64	1·09
$^3/_4$	52·18	55·22	1·06
$^1/_2$	36·96	35·66	0·97
$^1/_4$	17·22	19.12	1·11
$^1/_8$	7·22	11·20	1·25
$^1/_{16}$	2·83	6·50	2·32

c) Isobuttersäure (vgl. Fig. 11, 3).

Relative Gesamt-konzentration	Konzentration (ccm $^1/_{10}$ norm.)		$K = \frac{C_1}{C_2}$
	Benzolschicht	Wasserschicht	Krit. Misch.-Konz.
1	71·31	—	—
$^7/_8$	70·87	30·44	0·43
$^3/_4$	66·53	26·08	0·39
$^1/_2$	48·26	18·09	0·37
$^1/_4$	25·04	10·43	0·41
$^1/_8$	11·74	6·09	0·52
$^1/_{16}$	5·39	3·65	0·67

3. Systeme: Aliphatische Säuren — Chloroform — Wasser.

a) Ameisensäure (vgl. Fig. 12, 1).

Relative Gesamt-konzentration	Konzentration (ccm $^1/_{10}$ norm.)		$K = \frac{C_1}{C_2}$
	$CHCl_3$	Wasser	Krit. Misch.-Konz.
1	188·6	—	—
$^7/_8$	11·31	178·2	15·7
$^3/_4$	5·65	166·5	29·4
$^1/_2$	2·44	130·8	53·5
$^1/_4$	0·783	76·7	98·0
$^1/_8$	0·348	42·2	121·0
$^1/_{16}$	0·174	22·5	129·0

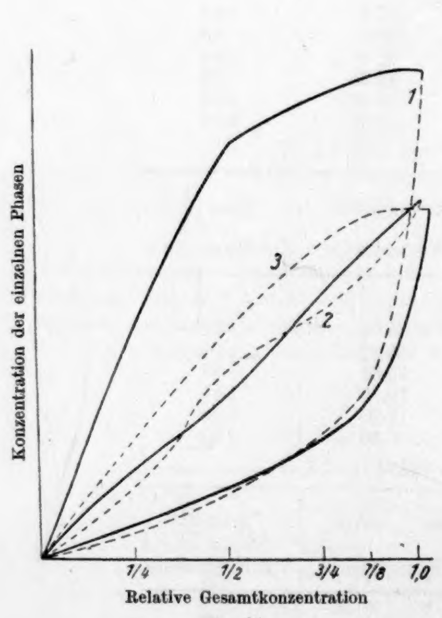


Fig. 11.

1 = Essigsäure. 2 = Propionsäure. 3 = Isobuttersäure. Punktierte Linien = Benzolschichten. Schwarze Linien = Wasserschichten.

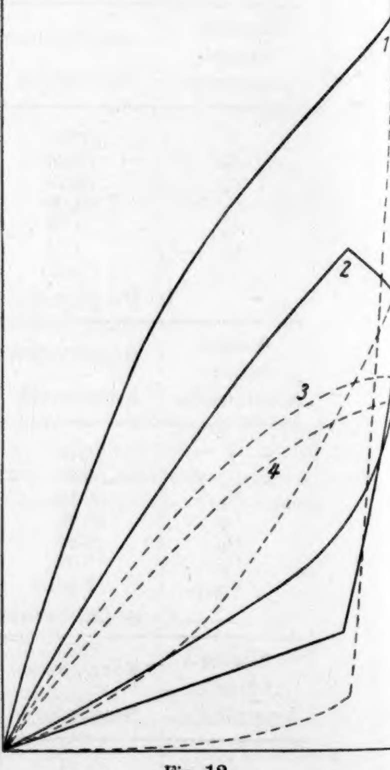


Fig. 12.

1 = Ameisensäure. 2 = Essigsäure. 3 = Propionsäure. 4 = Isobuttersäure. Punktierte Linien = Wasserschichten. Schwarze Linien = $CHCl_3$-Schichten. Bedeutung der Abszissen und der Ordinaten wie in Fig. 10.

b) Essigsäure (vgl. Fig. 12, 2).

Relative Gesamt-konzentration	Konzentration (ccm $^1/_{10}$ norm.)		$K = \frac{C_1}{C_2}$
	$CHCl_3$	Wasser	Krit. Misch.-Konz.
1	88·92	—	—
$^7/_8$	53·07	92·49	1·74
$^3/_4$	43·26	85·57	1·98
$^1/_2$	23·80	61·86	2·60
$^1/_4$	9·16	34·70	3·79
$^1/_8$	3·27	18·36	5·62
$^1/_{16}$	1·106	9·99	8·62

c) Propionsäure vgl. Fig. 12, 3).

Relative Gesamt-konzentration	Konzentration (ccm $^1/_{10}$ norm.)		$K = \frac{C_1}{C_2}$
	$CHCl_3$	Wasser	Krit. Misch.-Konz.
1	69·13	—	—
$^7/_8$	66·27	46·34	0·70
$^3/_4$	60·87	35·48	0·68
$^1/_2$	42·79	22·61	0·53
$^1/_4$	21·30	13·04	0·62
$^1/_8$	9·89	7·65	0·72
$^1/_{16}$	4·10	4·50	1·10

d) Isobuttersäure (vgl. Fig. 12, 4).

Relative Gesamt-konzentration	Konzentration (ccm $^1/_{10}$ norm.)		$K = \frac{C_1}{C_2}$
	$CHCl_3$	Wasser	Krit. Misch.-Konz.
1	73·48	—	—
$^7/_8$	73·05	26·53	0·36
$^3/_4$	67·82	22·61	0·33
$^1/_2$	50·00	14·61	0·29
$^1/_4$	27·65	7·82	0·28
$^1/_8$	13·70	4·52	0·33
$^1/_{16}$	6·50	2·78	0·42

Aus den obenstehenden Versuchen lassen sich einige allgemeine Schlüsse ziehen:

1. Obgleich in allen untersuchten Fällen die Löslichkeit der angewandten Säuren in beiden Solventen unendlich ist, erweisen sich doch die Lösekräfte derselben gegenüber den verschiedenen Säuren nicht gleich. Die Lösekraft des organischen Solventen steigt in der Tat übereinstimmend mit dem Anreichern der Säuremolekel an Kohlenstoffatomen.

2. In einigen Fällen bleibt der Verteilungskoeffizient bei verschiedenen Gesamtkonzentrationen annähernd konstant. Es erscheint aber zweifellos, dass die aliphatischen Säuren eine komplizierte Löslichkeitsbeeinflussung auf die beiden Solventen ausüben. Daraus wird vollständig klar, dass der Verteilungskoeffizient an und für sich keine richtige Vorstellung über die wahren physikalischen Verhältnisse bei den Verteilungsprozessen zu geben vermag und seine Konstanz allein in keinem Falle sachlich als Zeichen für die Gültigkeit des Henryschen Gesetzes betrachtet werden kann.

3. Die Berechnung nach der angenäherten Formel

$$K = \frac{C_1}{C_2^{\log \beta_1 : \log \beta_2}}$$

gibt keine befriedigenden Resultate. Die Grössen β_1 und β_2 sind meistens zu stark mit der Gesamtkonzentration veränderlich, um das Ausrechnen eines brauchbaren mittleren Wertes von

$$n = \frac{\log \beta_1}{\log \beta_2}$$

zu gestatten. Allein bei der Verteilung der Essigsäure zwischen Äther und Wasser bzw. Benzol und Wasser liefert die Berechnung nach den angenäherten Formeln

$$K = \frac{C_1}{C_2^{0 \cdot 8}} \text{ bzw. } K = \frac{C_1}{C_2^{0 \cdot 55}}$$

befriedigende Zahlen:

Relat. Gesamtkonzentration	Äther — Wasser	Benzol — Wasser
$^7/_8$	2·3	15
$^3/_4$	2·3	17
$^1/_2$	2·4	18
$^1/_4$	2·5	19
$^1/_8$	2·5	18
$^1/_{16}$	2·3	18

D. Einige Versuche über die gegenseitige Löslichkeit der flüssigen Phasen.

Da die analytische Bestimmung der organischen Solventen in wässerigen Lösungen grosse Schwierigkeiten bietet, so haben wir einen Umweg eingeschlagen. Wir haben nämlich die Mengen des unendlich in beiden Phasen löslichen Stoffes bestimmt, welche nötig sind, um bestimmte, genau abgemessene Volumina der beiden betreffenden Solventen mischbar zu machen.

Will man die Lösekräfte als Adhäsions- oder überhaupt als molekulare Anziehungskräfte sich vorstellen, so geht daraus hervor, dass ein Stoff leichter eine vollständige Mischung der beiden Solventen hervorrufen soll, wenn dasjenige Lösungsmittel, welches eine schwächere Lösekraft gegenüber dem betreffenden Stoff besitzt, in Überschuss vorhanden ist. Es wäre im voraus zu erwarten, dass z. B. Ameisensäure, welche eine stärkere Lösekraft in bezug auf das Wasser als auf den Äther aufweist, leichter das Wasser in den Äther, als umgekehrt, anziehen würde. Unsere Versuche, wie es aus den nachstehenden Zahlen zu ersehen ist, haben diese Voraussetzung in Übereinstimmung mit den Ergebnissen des vorigen Absatzes völlig bestätigt.

1. Aliphatische Säuren — Äther — Wasser.

	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	
10 ccm Äther / Wasser	+ 2	+ 4	+ 6	+ 8	+ 10	Wasser / Äther
a) Ameisensäure verlangt zur Mischung	2·2	3·6	4·6	5·5	6·4	beim Äther-Überschuss
	2·8	4·55	5·4	5·9	6·35	„ Wasser-Überschuss
b) Essigsäure verlangt zur Mischung	3·2	4·7	5·75	6·6	7·35	beim Äther-Überschuss
	2·6	4·65	5·8	6·65	7·40	„ Wasser-Überschuss
c) Propionsäure verlangt zur Mischung	5·0	8·1	10·0	11·1	11·9	beim Äther-Überschuss
	3·8	6·2	8·2	10·1	11·85	„ Wasser-Überschuss

Wie man leicht aus den Zahlen, sowie auch aus der Fig. 13 ersieht, gestalten sich allein für Essigsäure die Versuche mit Überschuss an Wasser bzw. an Äther symmetrisch, weil eben die Lösekräfte dieser Solventen gegenüber der Essigsäure ungefähr gleich sind. Die Zahlen für Ameisensäure bzw. für Propionsäure sind in bezug auf einen Überschuss an Wasser bzw. an Äther unsymmetrisch und dabei zueinander umgekehrt: ein Überschuss an Lösungsmittel mit einer stärkeren Lösekraft gegenüber der angewandten Säure verlangt mehr von derselben, um die Mischung zu erzielen, so dass die zugehörige Kurve höher verläuft (Überschuss an Wasser für Ameisensäure bzw. an Äther für Propionsäure).

Ein ähnliches Resultat wurde auch für die Systeme: Aliphatische Säuren — Benzol bzw. Chloroform — Wasser erhalten. Beim Benzol verlaufen dabei die Versuche mit Propionsäure in bezug auf die Solventenüberschüsse symmetrisch (Verteilungskoeffizient annähernd

gleich 1), bei Ghloroform sind dagegen keine Versuche symmetrisch; dies entspricht allerdings den relativen Lösekräften der angewandten Säuren, wie es oben skizziert wurde, und wie es aus den zugehörigen Verteilungsversuchen hervorgeht.

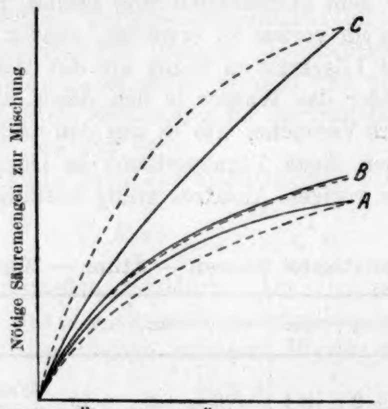


Fig. 13.

A = Ameisensäure. B = Essigsäure. C = Propionsäure. Punktierte Linien = Mischungsversuche mit Ätherüberschuss. Schwarze Linien = Mischungsversuche mit Wasserüberschuss.

2. Aliphatische Säuren — Benzol — Wasser.

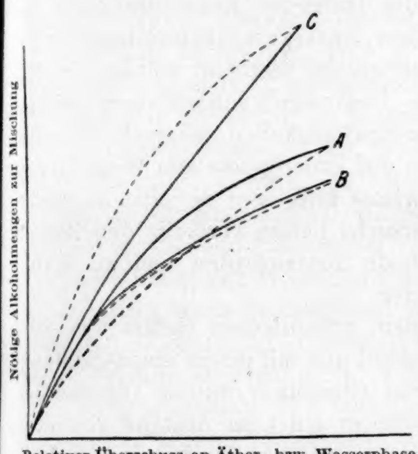
	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	
10 ccm $\frac{\text{Benzol}}{\text{Wasser}}$	+2	+4	+6	+8	+10	$\frac{\text{Wasser}}{\text{Benzol}}$
a) Essigsäure verlangt zur Mischung	20·0	26·4	31·2	35·5	38·2	beim Benzol-Überschuss
	14·8	22·4	28·6	34·0	38·1	„ Wasser-Überschuss
b) Propionsäure verlangt zur Mischung	12·4	15·5	18·6	21·4	24·0	beim Benzol-Überschuss
	11·8	15·8	18·8	21·6	24·0	„ Wasser-Überschuss

3. Aliphatische Säuren — Chloroform — Wasser.

	ccm	ccm	ccm	ccm	ccm	
10ccm $\frac{\text{Chloroform}}{\text{Wasser}}$	+2	+4	+6	+8	+10	$\frac{\text{Wasser}}{\text{Chloroform}}$
a) Essigsäure verlangt zur Mischung	8·2	12·0	15·2	18·7	22·3	beim $CHCl_3$-Überschuss
	11·9	15·4	18·0	20·3	22·3	„ Wasser-Überschuss
b) Propionsäure verlangt zur Mischung	12·0	15·4	17·8	19·6	21·2	beim $CHCl_3$-Überschuss
	9·2	12·8	15·8	18·6	21·2	„ Wasser-Überschuss

4. Aliphatische Alkohole — Äther — Wasser.

Ein analoges Schema gilt auch für unsere Versuche mit den Systemen: Aliphatische Alkohole — Äther — Wasser, es folgt nämlich aus denselben, dass gegenüber dem Äthylalkohol die Lösekräfte von Wasser und Äther beinahe die gleichen sind, dagegen wird das Wasser energischer durch Methylalkohol, bzw. der Äther durch Propylalkohl bzw. seine höheren Homologe angezogen (vgl. Fig. 14).



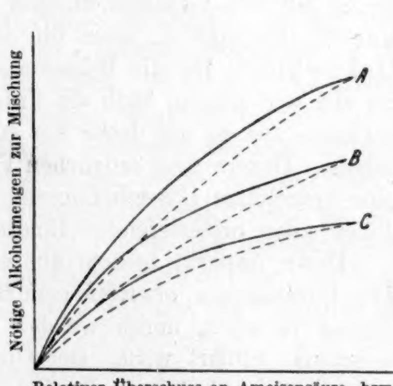


Fig. 14.
A = Äther — Wasser — Methylalkohol.
B = Äther — Wasser — Äthylalkohol.
C = Äther — Wasser — Propylalkohol.
Punktierte Linien = Überschuss an Äther.
Schwarze Linien = Überschuss an Wasser.

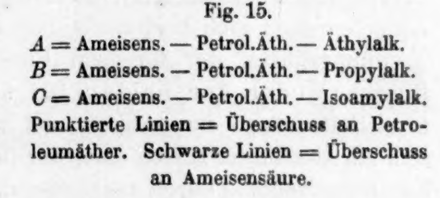


Fig. 15.
A = Ameisens. — Petrol.Äth. — Äthylalk.
B = Ameisens. — Petrol.Äth. — Propylalk.
C = Ameisens. — Petrol.Äth. — Isoamylalk.
Punktierte Linien = Überschuss an Petroleumäther. Schwarze Linien = Überschuss an Ameisensäure.

5. Ameisensäure — Petroleumäther.

Es scheint das Wasser bei diesen Versuchen eine spezifische Rolle zu spielen, denn die Mischungsversuche, welche wir an Ameisensäure und Petroleumäther in Gegenwart von verschiedenen Alkoholen angestellt haben, lassen es behaupten, dass sämtliche Alkohole eine stärkere Lösekraft in bezug auf Ameisensäure besitzen, unabhängig von der Zahl der Kohlenstoffatome in ihren Molekülen. Es verlaufen nämlich sämtliche Mischungskurven höher bei einem Überschuss an Ameisensäure als an Petroleumäther (vgl. Fig. 15).

E. Vorversuche zur Kinetik der Verteilungsvorgänge.

(Experimentell von Mich. Dubinin.)

Seinerzeit ist von mehreren Autoren (vgl. besonders Schükareff) die Ansicht ausgesprochen worden, dass die Verteilungsgleichgewichte dynamischer Natur seien und durch die zwei entgegengesetzt gerichteten Diffusionsgeschwindigkeiten bestimmt würden. Es entstand daraus eine Polemik, ob die Diffusionsgeschwindigkeiten in einem beliebigen Momente durch den Unterschied der laufenden Konzentrationen der einzelnen Phasen einerseits und ihrer Sättigungskonzentrationen in bezug auf den verteilenden Stoff anderseits bestimmt würden [Schükareff, Bajkoff][1], oder ob die Gleichgewichtskonzentrationen [Jakowkin][2], für die Diffusionsgeschwindigkeiten massgebend seien. So viel wir wissen, blieb die Frage auf experimentellem Wege unentschieden und es bot daher ein gewisses Interesses dieselbe zu untersuchen. Unsere diesbezüglichen Versuche hatten vorläufig den Zweck, eine brauchbare Untersuchungsmethode auszuarbeiten und sie haben daher einen orientierenden Charakter.

Unser Apparat besteht aus einem zylindrischen Gefäss von etwa 7 cm Durchmesser, etwa 500 ccm fassend und mit einem eingeschliffenen Stöpsel versehen, durch welchen ein Glasrührer mittels Quecksilberverschluss geführt wird. Der Glasrührer trägt im Abstand von etwa 3 cm je vier schräg gestellte Flügel, von welchen die unteren und die oberen gegeneinander gerichtet sind, so dass die Wirbelströme in dem Zwischenraum sich beiderseits beinahe kompensieren und daher die Trennungsfläche der flüssigen Phasen, sogar bei einer energischen Rührung jeder der beiden für sich, ungestört lassen. Durch je zwei Seitengänge im unteren und im oberen Teil des Gefässes lässt sich ein konstanter Strom einer der beiden Flüssigkeiten von bestimmter Zusammensetzung durch das Gefäss durchleiten. Die Zeitproben werden durch eine kleine Öffnung im Stöpsel entweder direkt pipettiert oder mittels eines kapillaren Röhrchens, welches bis zur unteren Schicht reicht, entzogen. Der ganze Apparat samt Vorrats- und Sammelgefässe für die strömende Flüssigkeit befindet sich in drei durchsichtigen Thermostaten von drei verschiedenen Niveaus mit einem gemeinsamen Wasserdurchfluss. Eventuell könnte man aus dem Sammelgefäss die Flüssigkeit in das Vorratsgefäss durch Luftdruck automatisch herauf-

---

[1]) J. R. Ph.-Ch. G. **28**, 604 (1896); **29**, 671 (1897).

[2]) Ibid. **28**, 860 (1896).

pumpen. Ein Dreiweghahn liess im beliebigen Momente die Konzentration der durchströmenden Flüssigkeit kontrollieren.

Vorversuche haben uns gezeigt, dass die Rührung und der Flüssigkeitsstrom energisch genug vorgenommen werden können, um von den Diffusionsvorgängen in jeder einzelnen Phase frei zu werden. Der gesamte Vorgang besteht daher wesentlich nur in der gegenseitigen Diffusion durch die Trennungsfläche der beiden Phasen.

Als Versuchsobjekt haben wir als erstes das System: Essigsäure — Benzol — Wasser gewählt. Die Verhältnisse für den betreffenden Fall sind ziemlich kompliziert, weil in Gegenwart von Essigsäure Wasser und Benzol gegenseitig gelöst werden (vgl. oben Teil D). Da wir aber nach unseren Ansichten die gegenseitige Löslichkeitsbeeinflussung bei den Verteilungsvorgängen für typisch halten, so scheint uns unsere Wahl berechtigt zu sein. In allen unseren quantitativen Versuchen blieben die beiden Schichten während der ganzen Versuchsdauer völlig klar und nur bei den qualitativen Vorversuchen, welche mit sehr starken Konzentrationen der Wasserschicht angestellt wurden, haben wir eine davon abweichende Beobachtung gemacht, welche uns erwähnenswert erscheint: obgleich die Trennungsfläche auch in diesem Falle vollständig unverletzt und konstant blieb, wurde doch während des Versuches zuerst die Benzolschicht und nachher auch die Wasserschicht sehr stark und dispers trübe. Es hat dies wahrscheinlich nichts anderes zu bedeuten, als dass die Essigsäure mit ihrer Wasserhülle in die Benzolschicht hineinwandert und, eine Benzolhülle erhaltend, das überschüssige Wasser in disperser Form ausscheidet. Dasselbe gilt auch mutatis mutandis für das Trübewerden der Wasserschicht, weil in derselben bei abnehmender Konzentration der Essigsäure nicht das ganze Benzol, welches zuerst in die Wasserschicht durch die Essigsäure angezogen wurde, gelöst bleiben kann.

Bei dem Beginn der Untersuchung vermuteten wir, dass wir wegen unvermeidlicher und erheblicher Versuchsfehler nur angenähert übereinstimmende Zahlen erhalten können und dass wir uns daher mit mittleren Werten, ausgerechnet aus schwankenden Ergebnissen begnügen müssen. Es hat sich aber bald experimentell herausgestellt, dass es nicht der Fall ist; die Versuchsresultate sind bei konstanten Bedingungen (Temperatur, Tourenzahl des Rührers, Durchströmungsgeschwindigkeit) streng reproduzierbar, die Zeitkurven verlaufen sehr regelmässig und die daraus berechneten Konstanten stimmen für analoge Versuche sehr gut überein.

Unsere Hauptversuchsergebnisse lassen sich folgenderweise kurz zusammenfassen:

1. Versuche mit konstanter Konzentration der Wasserschicht (Diffusion in den organischen Solventen).

1. Bei genügender Tourenzahl des Rührers (mehr als 90—100 pro Minute) verläuft der Diffusionsprozess ausgesprochen als Vorgang erster Ordnung in Bezug auf die zugehörige Gleichgewichtskonzentration; bezeichnen wir dieselbe mit S, so lautet die kinetische Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K(S - x),$$

worin x die laufende Konzentration des verteilten Stoffes bedeutet. Die Konstante K ist, wie auch theoretisch zu erwarten wäre, von der Konzentration der Wasserschicht, welche während des Versuches praktisch unverändert bleibt, unabhängig. In der Tat liefern die Werte von $(S - x)$, ausgedrückt in Prozenten des Endwertes und als Zeitfunktionen dargestellt, für die Versuche mit verschiedenen Wasserkonzentrationen und daher mit verschiedenen absoluten Diffusionsgeschwindigkeiten solche Kurven, welche im Bereiche der Fehlergrenzen während des ganzen Verlaufes bis auf 90 % des Endwertes genau zusammenfallen. Davon kann man sich leicht auch nach den Zahlen der nachstehenden Tabelle, enthaltend die Resultate der Diffusionsversuche mit Essigsäure — Xylol — Wasser und Essigsäure — Benzol — Wasser, überzeugen.

a) Essigsäure — Xylol — Wasser.

Mittlere Tourenzahl 120—125. Temperatur 20°. Verhältnis der Endtiter:

$$\frac{6 \text{ norm.}}{3 \text{ norm.}} = 3{\cdot}24; \quad \frac{3{\cdot}0 \text{ norm.}}{1{\cdot}5 \text{ norm.}} = 3{\cdot}36.$$

Wasserschicht, Essigsäure 6·0 norm.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
15	35·0	123
20	42·6	120
25	50·0	121
30	56·5	120
35	62·5	120
40	67·6	122
45	72·0	120
50	75·5	121
60	81·4	121
70	86·0	121
80	89·0	119
95	93·0	120
	Mittel:	122

Wasserschicht, Essigsäure 3·0 norm.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
15	34·7	123
25	50·7	123
35	63·0	121
45	72·0	122
55	79·0	123
65	84·5	124
75	88·3	123
	Mittel:	122·5

Wasserschicht, Essigsäure 1·5 norm.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
15	36·0	124
25	51·0	123
35	63·0	121
45	72·4	124
55	79·3	124
65	84·7	125
75	87·7	122
	Mittel:	123

Mittlere Tourenzahl gleich 100. Temperatur 20°. Verhältnis der Endtiter:

$$\frac{2\cdot0 \text{ norm.}}{1\cdot0 \text{ norm.}} = 3\cdot3; \quad \frac{1\cdot59 \text{ norm.}}{1\cdot0 \text{ norm.}} = 2\cdot22.$$

Wasserschicht, Essigsäure 2·0 norm.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
15	29·7	101
25	43·7	100
35	56·8	104
45	65·3	102
55	72·4	101
65	78·0	101
75	84·5	107
100	90·0	102
	Mittel:	103·5

Wasserschicht, Essigsäure 1·59 norm.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
15	28·4	97
25	43·6	100
35	56·7	104
45	67·4	108
55	74·3	110
65	80·1	108
75	84·7	108
95	91·8	110
	Mittel:	104

Wasserschicht, Essigsäure 1·0 norm.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
10	19·8	96
30	50·0	100
50	70·7	106
70	84·0	110
90	91·3	118
	Mittel:	104

b) Essigsäure — Benzol — Wasser.

Tourenzahl 110—115. Temperatur 20°. Verhältnis der Endtiter:

$$\frac{6 \text{ norm.}}{3 \text{ norm.}} = 3\cdot3; \quad \frac{3\cdot0 \text{ norm.}}{1\cdot5 \text{ norm.}} = 3\cdot4.$$

Wasserschicht, Essigsäure 6·0 norm.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
5	12·7	117
10	23·1	114
15	32·9	114
20	41·9	117
25	49·0	117
30	54·9	115
35	60·5	115
40	65·2	114
50	72·9	113
60	80·0	117
70	83·6	112
	Mittel:	115

Wasserschicht, Essigsäure 3·0 norm.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
5	12·2	113
10	22·5	110
15	31·7	111
20	39·8	110
30	53·5	110
40	63·6	109
50	72·0	110
60	78·3	110
75	84·6	108
90	89·5	108
	Mittel:	110

Wasserschicht, Essigsäure 1·5 norm.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
15	32·2	112
25	48·0	113
35	60·0	113
45	69·5	113
55	76·5	114
65	82·0	114
80	87·5	112
100	92·8	114
	Mittel:	113

Nach unsereren experimentellen Tatsachen unterliegt es somit keinem Zweifel, dass wir mit demselben Schema zu tun haben, welches für die Kinetik der heterogenen Systeme fest-flüssig theoretisch von Noyes und Whitney[1]) und von Nernst[2]) ausgesprochen und experimentell zuerst von Brunner[3]) und später von anderen Autoren festgestellt wurde. Wir messen zweifellos einen langsam verlaufenden Diffusionsvorgang, während die parallel stattfindenden chemischen Vorgänge (Assoziation, Dissoziation, Hydratation) praktisch momentan verlaufen. Da in unseren Versuchen die Rührung energisch genug vorgenommen wird, um die gleichmässige Verteilung des gelösten Stoffes in den einzelnen flüssigen Schichten zu bewirken, so ist der langsame Vorgang an die Grenzfläche der beiden Phasen gebunden, wie es auch die oben zitierten Autoren annehmen. Wir beobachten

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **23**, 689 (1897).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 52 (1904).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chemie **47**, 56 (1904).

gewiss zeitlich die Geschwindigkeit der Diffusion des verteilenden Stoffes durch die Trennungsfläche oder vielmehr die Geschwindigkeit des Losreissens der Molekel von der konzentrierteren Schicht, welche an der Grenzfläche anhaftet und fortwährend nachgebildet wird. Bei konstant gehaltener Konzentration der Wasserphase und einer konstanten Tourenzahl des Rührers soll diese Grenzschicht während des Versuches auch konstant bleiben, dagegen lässt sie sich von Fall zu Fall variieren, wenn die Tourenzahl sowie auch die Konzentration der Wasserphase verschieden gewählt wird; die letzte Möglichkeit lässt sich bei den kinetischen Versuchen fest-flüssig im Gegensatz zu der unserigen schwer experimentell realisieren.

2. Die Tourenzahl des Rührers hat in unseren Versuchen dieselbe Bedeutung, wie die Katalysatorenwirkung bei den chemischen Reaktionen erster Ordnung. Bekanntlich hat Brunner in seinen ersten Versuchen eine Proportionalität zwischen Tourenzahl und Geschwindigkeit des Vorganges angenommen, später hat sich aus seinen Versuchen eine komplizierte Beziehung herausgestellt: nämlich bei grösserer Tourenzahl ist die Geschwindigkeit kleiner, als nach der einfachen Proportionalität zu erwarten wäre, wie es schliesslich auch für die Katalysatorenwirkung üblich ist. Bedauerlicherweise können wir in unseren Versuchen nur mit einem begrenzten Intervall (60—120) der Tourenzahlen operieren, weil einerseits bei langsamer Rührung der Vorgang deutliche Abweichungen von dem Verlauf erster Ordnung (vgl. weiter unten) aufweist, und andererseits eine zu energische Rührung die Trennungsfläche stark unruhig macht. Soweit unsere Versuche reichen, ist die von uns gemessene Diffusionskonstante annähernd proportional der Tourenzahl. So ist z. B. die Konstante der Geschwindigkeit der Diffusion von 3 norm. Essigsäure ins Benzol bei verschiedener Tourenzahl die folgende:

Tourenzahl	Mittl. Konst. $\times 10^4$
60—65	66
75—80	74
110—115	110

Dasselbe für die 3 norm. Essigsäure, diffundierend ins Xylol:

Tourenzahl	Mittl. Konst. $\times 10^4$
75—80	84
100—105	104
120—125	122

Es muss allerdings betont werden, dass bei den Versuchen mit zwei Flüssigkeiten, wie es bei den unserigen der Fall ist, die Art des Rührens nicht nur die Dicke der an der Grenzfläche adhärierenden Schicht, wie bei den Versuchen fest-flüssig, sondern auch die quadratischen Dimensionen der Trennungsfläche verändern muss, weil bei einer energischen Rührung eine Ondulation und eine Krümmung dieser Fläche nicht zu vermeiden ist. Die Genauigkeit der von uns erhaltenen Resultate spricht jedenfalls dafür, dass mindestens bis zu einer gewissen Tourenzahl, welche während des Versuches konstant bleibt, die mittlere quadratische Dimension der Trennungsfläche auch annähernd konstant erhalten wird.

3. Unsere Versuche mit Tourenzahlen, kleiner als 100, sind vielleicht auch erwähnenswert. Die Versuchsergebnisse sind auch in diesem Falle sehr gut reproduzierbar, regelmässig und unabhängig davon, dass das Pipettieren der Zeitproben aus beliebigen Stellen der Flüssigkeit vorgenommen wurde. Es handelt sich daher offenbar bei den Abweichungen, welche von dem Vorgang erster Ordnung bei kleineren Tourenzahlen von uns beobachtet wurden, nicht um eine ungleichmässige Verteilung des bereits gelösten Stoffes in derjenigen ganzen Schicht, wohin die Diffusion stattfindet, sondern es kommt vermutlich wiederum die Trennungsfläche selbst und die daran adhärierende konzentrierte Schicht in Betracht.

Bei Tourenzahl gleich 60—80 ist das gesamte Bild der Erscheinung ziemlich kompliziert: nämlich bei 1·5 norm. Konzentration der Wasserschicht steigen die Konstanten erster Ordnung während des ganzen Versuches, bei 6 norm. Wasserkonzentration ist der Gang derselben Konstanten ein umgekehrter, schliesslich sind bei einer mittleren Wasserkonzentration (3 norm.) die Werte der Konstanten erster Ordnung ziemlich übereinstimmend (vgl. unten die Tabelle). Analoge Ergebnisse haben sich an beiden Systemen: Essigsäure — Benzol — Wasser bzw. Essigsäure — Xylol — Wasser bei Tourenzahlen 60—70 bzw. 70—80 wiederholen lassen, so dass sie reell zu sein scheinen.

c) Essigsäure — Benzol — Wasser.

Tourenzahl 70—80. Temperatur 20°.

Verhältnis der Endtiter:

$$\frac{6\cdot0 \text{ norm.}}{3\cdot0 \text{ norm.}} = 3\cdot4; \quad \frac{3\cdot0 \text{ norm.}}{1\cdot5 \text{ norm.}} = 3\cdot3.$$

Wasserschicht 6·0 norm.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
15	30·2	103
20	39·4	99
25	43·6	100
30	49·0	97
35	53·5	95
45	62·0	92
50	65·0	90
60	70·4	87
70	75·0	86
80	78·8	84
90	82·0	82
100	84·5	81
115	87·5	78
130	90·0	76
150	92·0	70

Wasserschicht 3·0 norm.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
15	13·6	78
20	30·0	77
25	36·0	77
30	41·2	77
35	45·1	74
40	49·4	74
50	56·2	71
60	62·2	70
70	68·2	71
85	75·8	72
95	79·5	72
105	82·0	70
120	85·5	70
135	88·7	70
150	91·3	70
	Mittel:	74

Wasserschicht 1·5 norm.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
15	13·6	78
20	29·9	77
25	35·7	77
30	41·3	77
35	46·5	77
40	51·8	79
60	67·8	82
70	75·0	86
80	80·0	87
90	84·8	90
100	88·0	92
130	93·5	91
140	95·0	93

Auffallend ist dabei das Ansteigen der Konstante erster Ordnung eben bei kleineren Konzentrationen der Wasserschicht. Aus dieser Tatsache, wenn sie eine physikalische Bedeutung hat, folgt nämlich, dass der Diffusionsprozess bei niederen absoluten Konzentrationen der Essigsäure eine Beschleunigung während des Verlaufs des Vorganges erfährt, als ob die Diffusion in das reine Lösungsmittel bzw. in eine sehr verdünnte Lösung langsamer vor sich geht, als wenn der gelöste Stoff in einer gewissen Konzentration bereits in der Flüssigkeit vorhanden ist. Die Erscheinung hat offenbar eine Grenze und wird bei starken Anfangskonzentrationen und hohen Anfangsgeschwindigkeiten,

Dasselbe bei Tourenzahl 60—70.

Wasserschicht 6·0 norm.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
5	9·48	82
10	17·70	83
15	25·20	83
20	31·4	82
25	36·9	79
30	41·6	77
35	46·3	76
50	57·6	72
55	61·0	71
60	63·8	68
70	69·2	68
80	73·2	66
95	78·3	63

Wasserschicht 3·0 norm.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
5	7·03	63
10	14·10	66
15	20·80	68
20	27·0	69
30	37·4	68
40	46·7	68
50	54·9	69
65	64·2	68
80	72·2	69
105	80·5	67
130	86·0	66
	Mittel:	66

Wasserschicht 1·5 norm.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
10	16·2	77
21	32·0	80
25	37·2	81
30	42·8	82
40	52.7	82
50	61·3	83
60	68·6	85
70	75·0	87
80	80·2	88
90	85·0	92

bei denen erhebliche absolute Mengen des Stoffes schon in den ersten Momenten des Vorganges in die Lösung gelangen, durch eine verzögernde Wirkung kompensiert bzw. überholt.

Diese experimentelle Tatsache ist vielleicht auch theoretisch nicht ganz unerwartet. In der Tat hat seinerzeit Scheffer[1]) eine Beobachtung gemacht, welche ein Analogon zu der unserigen darstellt, nämlich, dass die Diffusion eines Stoffes in seine eigene Lösung von einer gewissen Konzentration schneller erfolgt, als in das reine Wasser. Einige Vorversuche, welche wir über die Diffusion der KCl-Lösungen angestellt haben, aber bedauerlicherweise wegen Mangel an Hilfsmitteln unterbrechen sollten, haben diese ältere Beobachtung von Scheffer vollständig bestätigt. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Abweichungen von dem Vorgang erster Ordnung, welche wir bei den Ver-

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **2**, 390 (1888).

teilungsversuchen gefunden haben, auf dieselbe Ursache zurückzuführen seien, wie die von Scheffer beobachtete Abweichung von dem Fickschen Diffusionsgesetz. Beide scheinen dahin zu deuten, dass die gleichen Konzentrationsgefälle bei verschiedenen absoluten Konzentrationswerten verschiedene Diffusionsgeschwindigkeiten zur Folge haben können. Scheffer versucht seine Beobachtung auch physikalisch durch den verschiedenen Grad der Hydratation zu erklären; obgleich seine Deutung uns sehr plausibel erscheint, wollen wir doch vorläufig keine theoretische Ansichten aussprechen, bis genügend zahlreiches experimentelles Material vorliegt, welches in erster Linie einen Beweis dafür erbringen soll, dass die Ursache der von uns beobachteten Abweichungen nicht in den Versuchsbedingungen zu suchen sei.

4. Wir haben weiter auch orientierende Versuche angestellt, um die Wirkung von Stoffen auf die Verteilungsgeschwindigkeit zu erforschen, welche einen Einfluss auf die innere Reibung und daher auf die Diffusionskonstante ausüben können. Es wurde nämlich bei der Verteilung von Essigsäure zwischen Wasser und Xylol einerseits 20% Paraffinöl zu der Xylolschicht, andererseits 21% Methylalkohol zu der Wasserschicht zugesetzt. Im ersten Fall ist die Konstante um etwa 25% kleiner, im zweiten um etwa 60% höher geworden (vgl. die Tabelle).

d) Essigsäure 3·76 norm. — Xylol — Wasser.

Tourenzahl 80. Temperatur 20°.

Ohne Zusatz (bzw. mit 2 n. $NaCH_3COO$).

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
10	17·2	82·8
20	31·2	81·4
35	48·8	83·0
50	63·2	87·0
	Mittel:	84·0

Mit Paraffinöl.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
10	13·1	61
20	24·3	60
35	39·6	62
50	52·0	63
	Mittel:	62

Mit Methylalkohol.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
15	40·0	150
25	56·8	150
40	72·8	147
50	80·5	149
	Mittel:	149

Verhältnis der Endtiter $\frac{\text{Mit Paraffin}}{\text{Ohne Zusatz}} = 0.730$; $\frac{\text{Mit Alkohol}}{\text{Ohne Zusatz}} = 0.935$.

Im Falle des Paraffinöls sind die Verhältnisse der Endtiter bzw. der zugehörigen Geschwindigkeitskonstanten mit und ohne Zusatz beinahe einander gleich $\left(0.73 \text{ bzw. } \frac{62}{84} = 0.74\right)$, dagegen durch Zusatz von Methylalkohol wird die Verteilungsgeschwindigkeit stark vergrössert, obgleich der Endtiter merklich kleiner wird.

Schliesslich haben wir auch einen Versuch angestellt, um den Einfluss des Dissoziationsgrades des verteilten Stoffes in der Wasserschicht zu prüfen. Zu diesem Zweck haben wir dasselbe System wie oben, nämlich: 3·76 norm. Essigsäure — Xylol — Wasser in Gegenwart von der 2 norm. Konzentration von Natriumacetat, welches zu der Wasserphase zugesetzt wurde, untersucht. Es hat sich dabei herausgestellt, dass der Zusatz des Salzes praktisch keinen Einfluss auf die Verteilungsgeschwindigkeit ausübt, obgleich der Endtiter durch den Salzzusatz um 13·7% erniedrigt wird.

5. Der Temperatureinfluss auf die Verteilungsgeschwindigkeit ist nach unseren Versuchen nicht so erheblich, wie man es vielleicht im voraus erwarten könnte. So wächst z. B. die Konstante der Verteilung von 3·0 norm. Essigsäure zwischen Benzol und Wasser um etwa 15%, wenn die Versuchstemperatur von 20° bis 30° erhöht wird.

e) Essigsäure — Benzol — Wasser.

Tourenzahl 100—110. Endtiter in beiden Versuchen praktisch gleich.

Temperatur 20°.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
5	12·2	113
10	22·6	110
15	31·7	111
20	39·8	110
30	53·5	110
40	63·6	109
50	72·0	110
60	78·3	110
75	84·6	108
	Mittel:	110

Temperatur 30°.

t'	$\frac{x \cdot 100}{S}$	$K \cdot 10^4$
5	13·3	127
10	25·2	127
15	35·7	127
20	44·7	129
25	52·0	127
35	64·5	128
45	73·2	127
55	80·2	127
70	87·6	129
	Mittel:	128

Aus diesem Versuche, sowie auch aus denjenigen mit Methylalkohol bzw. mit Natriumacetat (vgl. oben) geht es deutlich hervor,

dass die Verteilungsgeschwindigkeit und der zugehörige Endtiter sich nicht unbedingt bei sämtlichen Versuchsbedingungen parallel oder symbath ändern müssen, wie es allein bei Änderung von Anfangs-Essigsäurekonzentration der Wasserphase tatsächlich beobachtet wird.

2. Versuche mit konstanter Konzentration des organischen Lösungsmittels (Diffusion ins Wasser).

Alle oben beschriebenen Ergebnisse beziehen sich auf Versuche mit konstanter Konzentration der Wasserschicht, dagegen sind die Verteilungsversuche mit einer konstanten Konzentration des organischen Solventen schwer auszuführen. Wegen Verteilungsverhältnisse der Essigsäure zwischen Benzol bzw. Xylol und Wasser ist es praktisch kaum möglich, die Konzentration der Essigsäure im Benzol bzw. im Xylol während des ganzen Verteilungsvorganges in einem und demselben Versuch einigermassen konstant zu halten. Wir haben daher in der Weise verfahren, dass die Verteilungskurve streckenweise untersucht wurde, indem verschieden konzentrierte wässerige Essigsäurelösungen in Berührung mit Benzolschicht von einer bestimmten, konstanten Konzentration gebracht wurden; die Anfangskonzentrationen der angewandten wässerigen Lösungen standen dabei in einem bestimmten Verhältnis zu dem Endwert der Verteilung. Die absoluten Diffusionsgeschwindigkeiten bleiben in jedem einzelnen Versuch eine Zeitlang annähernd unverändert und gestatten somit, deren mittleren Wert zu bestimmen. Das Vergleichen dieser Geschwindigkeitswerte mit den zugehörigen Anfangswerten der Essigsäurekonzentration, ausgedrückt in Prozenten der Gleichgewichtskonzentration, zeigt deutlich genug, dass die beiden Grössen proportional sich ändern, wie es einem Vorgang erster Ordnung entspricht.

a) Anfangskonzentration der Wasserschicht = 0. Endtiter $S = 124{\cdot}0$ (angenommen = 1).

t'	x	Δx (für 1')
3	0·68	
9	1·68	0·167
6	1·15	
12	2·16	0·168
9	1·68	
15	2·69	0·167

$S = 1{\cdot}0$. $v = 0{\cdot}167$ (angenommen = 1).

b) Anfangskonzentration der Wasserschicht = 45·00 = 36% des Endtiters. $S_1 = 1·0 - 0·36 = 0·64$.

t'	x	Δx (für 1')
0	45·00	
		0·108
10	46·08	
		0·110
20	47·18	
		0·108
30	48·26	

$$S_1 = 0·64. \quad v_1 = \frac{0·109}{0·167} = 0·65.$$

c) Anfangskonzentration der Wasserschicht = 67·04 = 54% des Endtiters. $S_2 = 1·0 - 0·54 = 0·46$.

t'	x	Δx (für 1')
0	67·04	
		0·085
15	68·32	
		0·081
30	69·54	
		0·083
40	70·78	

$$S_2 = 0·46. \quad v_2 = \frac{0·085}{0·167} = 0·50.$$

Es ist somit wahrscheinlich, dass auch die Diffusion der Essigsäure in die Wasserschicht als Vorgang erster Ordnung verläuft.

III. Zusammenfassung.

1. Durch die komplizierten gegenseitigen Löslichkeitsbeeinflussungen wird die Anwendung des Henry-Daltonschen Gesetzes auf die Verteilung von Stoffen zwischen zwei flüssigen Phasen sehr begrenzt und der Satz hat daher die Bedeutung eines idealen Grenzfalles, welcher praktisch kaum vorkommt. Der Unterschied zwischen verdünnten und konzentrierten Lösungen spielt dabei keine prinzipielle Rolle, sondern ist nur quantitativ.

2. Der Verteilungskoeffizient ist meistens mit der Gesamtkonzentration des verteilenden Stoffes veränderlich, und seine Konstanz allein kann nicht als Zeichen der Gültigkeit des Henry-Daltonschen Gesetzes betrachtet werden, weil gegenseitig kompensierende Volumenänderungen der flüssigen Phasen eintreten können, wie es tatsächlich von uns experimentell beobachtet wurde.

3. Der Grenzwert des Verteilungskoeffizienten bei grösseren Gesamtkonzentrationen des verteilten Stoffes wird im allgemeinen nicht

durch das Verhältnis der einzelnen Löslichkeiten in den beiden Solventien an und für sich bestimmt, sondern durch das Verhältnis der Konzentrationen der beiden Phasen bei dem **dreifachen Punkt** fest-flüssig$_1$-flüssig$_2$ (konstanter Druck vorausgesetzt). Dieser Schluss wurde experimentell an mehreren Beispielen von uns geprüft und bestätigt.

4. Die Verteilungsergebnisse lassen sich bequem graphisch darstellen, indem man die relativen Konzentrationen des verteilenden Stoffes in einzelnen Phasen als Funktionen der Gesamtkonzentration desselben Stoffes darstellt. Man erhält dadurch für jeden Verteilungsfall je zwei gekoppelte Isothermen, welche meistens sehr eigentümlich verlaufen und verschiedene Typen unterscheiden lassen.

5. Der Verteilungskoeffizient lässt sich durch die allgemeine Annäherungsformel:

$$K = \frac{C_1}{C_2^n} = \frac{C_1}{C_2^{\log\beta_1 : \log\beta_2}}$$

darstellen, in welcher β_1 und β_2 durch die Änderungen der Konzentration der einzelnen Phasen bei bestimmten Änderungen der Gesamtkonzentration des verteilten Stoffes definiert werden. Der Exponent n ist daher eine beliebige Zahl und braucht nur in speziellen Fällen eine stöchiometrische Bedeutung zu erlangen. In mehreren von uns untersuchten, sowie auch früher bekannten Fällen bleiben die mittleren Werte von β_1, β_2 und somit auch von n für grosse Konzentrationsbereiche annähernd konstant und lassen sich bis zum dreifachen Punkt verfolgen.

6. Die Verteilung von Stoffen, welche unendlich in beiden Phasen löslich sind, wird wie üblich durch die relative Lösekraft der beiden Solventien gegenüber dem verteilten Stoffe bestimmt. Die gekoppelten Isothermen verlaufen in diesem Falle konvergent und treffen in dem kritischen Mischungspunkt der beiden Phasen zusammen. Die Erscheinung lässt sich durch die Verteilungs- bzw. durch die Mischungsversuche erforschen und gibt einige Andeutungen über die Abhängigkeit der relativen Lösekräfte des Wassers bzw. der organischen Lösungsmittel von der Zusammensetzung der gelösten organischen Stoffe (Säuren, Alkohole).

7. Unsere Versuche über die Kinetik der Verteilungserscheinungen haben es unzweideutig bewiesen, dass die Verteilung zeitlich als Vorgang erster Ordnung in bezug auf die zugehörige Gleichgewichtskonzentration verläuft. Offenbar ist dabei allein der zeitlich langsam verlaufende Prozess der Diffusion des verteilenden Stoffes durch die

Grenzfläche und durch die daran adhärierende konzentrierte Schicht massgebend, wie es für die Kinetik der heterogenen Systeme festflüssig von mehreren Autoren festgestellt wurde. Die von uns erhaltenen Konstanten erster Ordnung sind in gewissen Grenzen der Tourenzahl des Rührers proportional, sind aber unabhängig von der absoluten diffundierenden Menge. Sämtliche unsere Zeitkurven verlaufen sehr regelmässig und sind gut reproduzierbar, so dass die von uns ausgearbeitete kinetische Methode sich als zuverlässig erwies.

Moskau, Chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

März 1922.

Zur Frage des Baues der Ionen der seltenen Erden.

Von

H. G. Grimm.

(Eingegangen am 5. 4. 22.)

Die vorliegende Mitteilung stellt eine Ergänzung zu einer Arbeit über „Ioneneigenschaften und kristallochemische Verwandtschaft I" dar, die im vorigen Jahr veröffentlicht wurde[1]). Damals wurden als Eigenschaften der in Kristallen auftretenden Ionen Ladung, Radius und Bau unterschieden. Die Kenntnis des Baues beschränkte sich auf die Elektronenverteilungszahlen, besonders auf die Zahl der in der äusseren „Schale" hefindlichen Elektronen. Je nach der Zahl der Aussenelektronen wurden fünf Hauptionenarten[2]) unterschieden. In diesem Einteilungsversuch fehlten jedoch die Ionen der seltenen Erden, sowie die ihnen folgenden Elemente in ihrer maximalen Valenzbetätigung: Ta^{V}, W^{VI}, Os^{VIII}, deren Auffassung als Ionen Ta^{5+}, W^{6+}, Os^{8+} zwar noch hypothetisch, aber zur Darstellung der Tatsachen geeignet ist. (Sollte sich nämlich herausstellen, dass bei den höherwertigen Elementen in den Verbindungen keine Ionen vorliegen, so tritt an Stelle der Ablösung der Elektronen vom Metall jedenfalls eine besondere Inanspruchnahme der Valenzelektronen.) Für diese Ionen liess sich weder aus den Bohrschen[3]) Elektronenverteilungszahlen der Edelgase noch aus den in der zitierten Arbeit[1]) mitgeteilten Überlegungen über die Aussenschale der Ionen vom Typus Cu^{+}, Ag^{+}, Au^{+} (18 Aussenelektronen) ohne weiteres auf die Zahl der Aussenelektronen ein Schluss ziehen. Es soll versucht werden, diese Lücke mit Hilfe der Bohrschen Angaben und der chemischen Tatsachen auszufüllen.

[1]) H. Grimm, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 353 (1921).

[2]) Ebenda, S. 378. Siehe auch die unmittelbar folgende Mitteilung.

[3]) N. Bohr, Nature **107**, 104 (1921); Zeitschr. f. Physik **9**, 1 (1922).

I. Die Elektronenverteilungszahlen der Ionen der seltenen Erden.

Die Verbindungen der seltenen Erden[1]) zeichnen sich bekanntlich vor anderen Verbindungen dadurch aus, dass die Ähnlichkeit benachbarter Erden ungewöhnlich gross ist, so dass man zur analytischen Trennung die besonderen Verfahren der fraktionierten Kristallisation bzw. Ausfällung anwenden muss. Die Valenz der seltenen Erden ist entschieden drei[2]), während die der „Übergangsionen" Mn^{++}, Fe^{++}, Co^{++}, Ni^{++} viel unentschiedener ist. Die Konstanz der Valenz beim Wachsen der Kernladung um eins bedeutet, dass ein Elektron mehr ins Elektronengebäude aufgenommen wird. Die grosse Ähnlichkeit der seltenen Erden wird nun mit Bohr verständlich, wenn das hinzutretende Elektron im Innern eingebaut wird, während die Aussenhülle der Ionen, die die chemischen Eigenschaften bedingt, in ihrer Struktur ungeändert bleibt. Schreibt man die Elektronenverteilungszahlen der Edelgase nach Bohr hin, wie dies Tabelle 1 zeigt, und ordnet man ihnen die in der Röntgenspektroskopie üblichen Niveaubezeichnungen zu, dann sieht man mit Bohr, dass es sich um die Auffüllung des *N*-Niveaus von 18 auf 32 Elektronen handeln muss, da die seltenen Erden zwischen *X* und *Em* stehen.

Tabelle 1.

					8	*P*
				8	18	*O*
			8	18	32	*N*
		8	18	18	18	*M*
	8	8	8	8	8	*L*
2	2	2	2	2	2	*K*
He	*Ne*	*A*	*Kr*	*X*	*Em*	

In bezug auf die Elektronenverteilungszahlen ziehen wir jetzt aus den chemischen Tatsachen folgende Schlüsse:

Das Auftreten normaler Wertigkeitsverhältnisse bei Ta^{V} (Ordnungszahl $Z = 73$) W^{VI}, Os^{VIII} deutet darauf hin, dass in den Ionen mit einer Gesamtelektronenzahl 68 wieder stabile Verhältnisse eingetreten sind, dass also von $Z = 73$ ab die Auffüllung des *N*-Niveaus von 18 auf 32

[1]) Das Tatsachenmaterial wurde in der Hauptsache entnommen aus: Abeggs Handbuch der anorganischen Chemie III, 1 (R. J. Meyer); R. J. Meyer und O. Hauser, Die Analyse der seltenen Erden, Stuttgart 1912; K. Schaum im Handwörterbuch der Naturwissenschaften II, 119 (1912); R. J. Meyer, Die Naturwissenschaften 1914, Heft 32; E. Wedekind, Magnetochemie, Berlin 1911.

[2]) Nur von wenigen, *Pr* und *Tb*, sind höhere, noch dazu undefinierte Oxyde bekannt. Die Ionen sind stets dreiwertig.

vollendet sein muss. Die Elektronenzahlen (E. Z.) dieser Ionen müssen dann sein 2, 8, 18, 32, 8. Es ergibt sich also zwangsläufig bei dieser Annahme eine Aussenschale von 8 Elektronen. Damit steht die folgende Tatsache im Einklang: Alle untereinanderstehenden Elemente in Tabelle 2 weisen in ihren chemischen und kristallochemischen Eigenschaften grosse Ähnlichkeit auf, obschon zwischen *Ce* und *Ta* die seltenen Erden stehen. Hat man so einen Anhalt dafür, dass beim *Ta* ($Z = 73$), dem auf die seltenen Erden folgenden Element, die Schale mit 32 Elektronen vollendet ist, so ist eine Entscheidung über den Beginn der Umordnung nicht so leicht zu treffen.

Tabelle 2.

Ladung bzw. Valenzbetätigung									E. Z.
0	1	2	3	4	5	6	7	8	
Kr	*Rb*	*Sr*	*Y*	*Zr*	*Nb*	*Mo*	—	*Ru*	
36	37	38	39	40	41	42	43	44	2, 8, 18, 8
X	*Cs*	*Ba*	*La*	*Ce*					
54	55	56	57	58					2, 8, 18, 18, 8
					Ta	*W*	—	*Os*	
					73	74	75	76	2, 8, 18, 32, 8

Die erste Annahmemöglichkeit besteht darin, die Umordnung bei der ersten Erde beginnen zu lassen, die alle charakteristischen Eigenschaften (entschiedene Wertigkeit, Farbigkeit und Paramagnetismus der Ionen, Schwertrennbarkeit) aufweist, das ist beim *Pr*. In Spalte I der Tabelle 3 zeigt sich, dass bei dieser Zählung die 32-Schale bei dem wenig studierten *Tu* II vollständig ist. Als konstante Zahl von Aussenelektronen ergibt sich die Zahl 9, die bei anderen Ionen noch nicht bekannt ist, möglicherweise aber im Ti_2O_3 anzunehmen ist.

Die zweite Annahmemöglichkeit beruht darauf, dass dem *Ce* eine Doppelstellung zukommt. Als Ce^{4+} gehört es unzweifelhaft in die vierte Gruppe des periodischen Systems und zwar in die Reihe *Ti*, *Zr*, *Ce*, *Th*, als Ce^{3+} jedoch steht es zwischen *La* und den seltenen Erden, mit denen es ausserordentliche chemische Ähnlichkeit hat. Diese sonderbare Doppelstellung des *Ce* kann man mit dem Beginn der Umordnung in Zusammenhang bringen. Während das Ce^{4+} nach Tabelle 2 dieselben E. Z. wie La^{3+} und *X* hat, erscheint es berechtigt, dem Ce^{3+}

die E. Z. 2, 8, 18, 19, 8 versuchsweise zuzuordnen, den Beginn der Auffüllung also schon beim Ce^{3+} eintreten zu lassen[1]). Die E. Z., die sich bei dieser Annahme ergeben, ersieht man aus Spalte II der Tabelle 3, und es scheint, dass diese Zahlen sich am besten mit den Tatsachen vereinigen lassen: Die konstante Zahl 8 für die Besetzung

Tabelle 3.

	I.	II.
Ce^{3+}	2, 8, 18, 18, 9	2, 8, 18, 19, 8
Pr^{3+}	2, 8, 18, 19, 9	2, 8, 18, 20, 8
Nd^{3+}	20, 9	21, 8
61^{3+}	21, 9	22, 8
Sm^{3+}	22, 9	23, 8
Eu^{3+}	23, 9	24, 8
Gd^{3+}	24, 9	25, 8
Tb^{3+}	25, 9	26, 8
Dy^{3+}	26, 9	27, 8
Ho^{3+}	27, 9	28, 8
Er^{3+}	28, 9	29, 8
$Tu\ I^{3+}$	29, 9	30, 8
Yb^{3+}	30, 9	31, 8
Lu^{3+}	31, 9	32, 8
$(Tu\ II)^{3+}$	32, 9	32, 9
Ta^{5+}	2, 8, 18, 32, 8	2, 8, 18, 32, 8

der Aussenschale würde die grosse Entschiedenheit der Valenz verständlich machen; diese wird ja seit Kossel mit der Stabilität der 8-Schale in Zusammenhang gebracht. Auch die Tatsache, dass die Ionen Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, die aussen eine Achterschale haben, mit den seltenen Erden eine so grosse Ähnlichkeit aufweisen, dass sie von ihnen teilweise sehr schwer zu trennen sind, lässt sich am einfachsten verstehen, wenn man auch den seltenen Erden die gleiche Achterschale

[1]) Liesse man die Umordnung einfach 14 Elemente vor dem *Ta* beginnen, so käme dem *Pr* noch eine unveränderte 18-Schale im *N*-Niveau und allen seltenen Erden eine Aussenschale von 10 Elektronen zu. Nach R. Ladenburg (Die Naturwissenschaften 8, 5 1920) sowie Bohr (loc. cit.) hängen aber die Farbigkeit der Ionen und ihre magnetischen Eigenschaften mit der Unvollständigkeit der Schalen zusammen. Die Farbigkeit und der Paramagnetismus des *Pr* deuten also auf eine unvollständige Schale.

zuschreibt[1]). Dass nach Spalte II schon bei *Lu* die 32-Schale vollendet ist, bedeutet allerdings eine Schwierigkeit, doch sprechen die Farblosigkeit und die sehr kleine magnetische Suszeptibilität des Lu^{3+} nicht dagegen, dass hier tatsächlich die innere Schale schon abgeschlossen ist. Die Zählung in Spalte II führt dazu, dem Element mit der Ordnungszahl $Z = 72$ (*Tu* II) in der Aussenschale 9 Elektronen zuzuschreiben. Es wäre hiernach zu erwarten, dass das dreiwertige Ion den Charakter eines Übergangsions hat, dass also bei ihm die Auffüllung der 8- zur 18-Schale des Au^{+} ebenso einsetzt, wie etwa bei Ti^{3+} die Auffüllung der *M*-Schale. *Tu* II müsste bei der zweiten Annahmemöglichkeit grössere Unterschiede gegen die vorausgehenden seltenen Erden aufweisen, als diese untereinander.

II. Die Verhältnisse innerhalb der Reihe der seltenen Erden.

Die Molekularvolumina aller gemessenen Verbindungen von *La*, *Y*, *Sc* gehorchen der Ungleichung $La > Y > Sc$; so gilt für die Oxyde $La = 50{\cdot}8$, $Y = 44{\cdot}7$, $Sc = 35{\cdot}8$[2]). Obwohl *La* und *Sc* nicht auf Mischkristallbildung eigens untersucht sind, spricht nach einer kürzlich veröffentlichten Arbeit[3]) die Analogie ihrer Stellung mit *Ca* und *Ba*, die sich isomorph vertreten, für die Mischbarkeit. Die Basizität, die nach W. Kossel[4]) im allgemeinen (siehe auch S. 409) mit fallendem Ionenradius fällt, nimmt im gleichen Sinne wie die Molekularvolumina ab, woraus ebenfalls auf den Abfall der Ionenradien vom *La* zum *Sc* zu schliessen ist. Die seltenen Erden ($Z = 59$—72) stehen nun in bezug auf das Molekularvolumen[5]), soweit die Verbindungen untersucht sind, und in bezug auf die „Basizitäten" (siehe unten) zwischen *La* und *Sc*, während das *Y* etwa in der Mitte der seltenen Erden steht. Daraus, dass die an den beiden Enden der seltenen Erden stehenden Elemente *La* und *Sc* einander chemisch noch so ähnlich sind und höchstwahrscheinlich isomorphe Mischungen geben, folgt, dass die Unterschiede zwischen Nachbarn unter den von ihnen eingerahmten 14 seltenen Erden, ferner von Ce^{3+} und Y^{3+}, noch wesentlich geringer sein müssen,

---

[1]) Die Erfahrungen der analytischen Chemie zeigen, dass allgemein Ionen mit verschiedenen Aussenschalen leicht zu trennen sind, während bei Ionen mit gleicher Aussenschale die Trennbarkeit vom Ionenradius abhängt.

[2]) P. Groth, Chem. Kristallographie I.

[3]) H. G. Grimm, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 79 (1922), Tabelle 3.

[4]) W. Kossel, Ann. d. Physik **49**, 229—362 (1916).

[5]) Eine Ausnahme scheinen die wasserfreien Chloride zu bilden, die von Bourion und Matignon untersucht wurden (zitiert nach R. J. Meyer und O. Hauser, loc. cit.).

was sich auch in der weitgehenden isomorphen Mischbarkeit aller Glieder der Reihe äussert. Da Sc^{3+} und La^{3+} schon keinen grossen Unterschied in den Ionenradien haben können, heisst das, dass auch die Dimensionen dieser zahlreichen zwischen ihnen stehenden Ionen teilweise ganz besonders ähnlich sein müssen. Dies lässt sich modellmässig verstehen, da der Einbau eines Elektrons im Innern die Zunahme der Kernladung um 1 in ihrer Wirkung auf die konstante Aussenschale weitgehend kompensiert. Die Stellung des *Y* in der Mitte der seltenen Erden und die Schwertrennbarkeit von seinen Nachbarn deutet auf hohen Ähnlichkeitsgrad der Feldwirkungen von Y^{3+} und etwa Gd^{3+}, d. h. falls beiden eine Achterschale zukommt, auf grosse Ähnlichkeit der Radien, obschon im *Gd* 2, 8, 18, 25, 8 eine grosse Schale mehr enthalten ist als im *Y* 2, 8, 18, 8.

Was die Reihenfolge der Molekularvolumina betrifft, so scheint eine Tabelle P. Nigglis[1]) im ganzen einen Abfall der Molekularvolumina mit steigender Ordnungszahl zu ergeben, woraus auf entsprechenden Abfall der Ionenradien zu schliessen wäre, da ja die Aussenschalen der seltenen Erden als gleich anzunehmen sind.

Aus der Tabelle ist z. B. die folgende von Kraus[2]) kristallographisch untersuchte Reihe zu entnehmen:

Mol. Volumina: $^1/_2\, Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8\, H_2O$ 126·6, *Nd* 126·5, *Sm* 125·1, *Gd* 124·1, *Er* 120·7, $\underline{Y}$ 119·2, *Yb* 118·6.

Der Abfall scheint jedoch nicht kontinuierlich zu sein, zumal W. Prandtl[3]) bei den Oxyden der Ceriterden ein Minimum beim Nd_2O_3 fand. Es wird von Interesse sein, eine durchgehende Reihe isomorpher Salze auf ihre Molekularvolumina zu prüfen, und ferner festzustellen, ob entfernt stehende Erden noch lückenlose Reihen von Mischkristallen bilden können.

Der Abfall im ganzen tritt auch in der sogenannten Basizitätenreihe hervor, wie sie sich bei der fraktionierten Ausfällung der Erden mit verschieden starken Basen herausgestellt hat. Sie lautet:

Ceriterden: $\underline{La}$ *Ce* *Pr* *Nd* *Sm* *Eu*;
Yttererden: $\underline{Y}$ *Gd* *Tb* *Dy* *Ho* *Er* *Tu* *Yb* *Lu* $\underline{Sc}$[4]).

---

1) P. Niggli, Zeitschr. f. Krist. **56**, 41 (1921).
2) Zeitschr. f. Krist. **34**, 41 (1901).
3) W. Prandtl, Ber. d. d. chem. Ges. **55**, 692 (1922).
4) Siehe etwa R. J. Meyer und O. Hauser loc. cit. S. 32 oder Anm. 2, S. 409.

Im einzelnen zeigen sich jedoch auch hier kleine Diskontinuitäten im Abfall. So fällt z. B. das *Sm* 62 vor dem *Gd* 64 aus[1]).

Messungen des Hydrolysengrades der Chloride von R. J. Meyer und E. Bodländer[2]) ergaben Unregelmässigkeiten in der Gegend des *Gd* und *Yb*, doch liegen die Verhältnisse recht kompliziert, da die genaue Lage der Diskontinuitäten noch von der Konzentration abhängt. Auch darf man bei der Basizitätenreihe nicht einfach auf den Gang der Ionenradien schliessen, weil man nicht nur den Gang der Ablösearbeiten des *OH*-Ions (Kossel), sondern nach K. Fajans[3]) auch noch den Gang der Hydratationswärmen der Ionen in Betracht ziehen muss. Da auch bei andern Eigenschaften, namentlich bei der Löslichkeit, Diskontinuitäten in der Gegend von *Gd* und *Yb* auftreten, so ist es nicht möglich, über den Gang der Radien mehr zu sagen, als dass ein Abfall im ganzen mit steigender Ordnungszahl stattzufinden scheint.

Zusammenfassung.

1. Mit Hilfe der Bohrschen Elektronenbesetzungszahlen für *X* und *Em* wird versucht, aus den chemischen Tatsachen Schlüsse auf den Bau von Ta^{V}, W^{VI}, Os^{VIII} und der Ionen der seltenen Erden zu ziehen. Die Aussenschale der Ionen der seltenen Erden enthält sehr wahrscheinlich stets die gleiche Elektronenzahl und zwar 8 oder 9.

2. Die Reihenfolge der Molekularvolumina und der Basizitäten von *Sc*, *Y*, *La* und der seltenen Erden wird benutzt, um Schlüsse auf den Gang der Ionenradien zu ziehen.

Den Herren Prof. Dr. K. Fajans und Privatdozent Dr. K. F. Herzfeld spreche ich meinen herzlichsten Dank für die kritische Durchsicht dieser Mitteilung aus.

---

[1]) Lecoc de Boisbandran, Compt. rend. **111**, 553 (1890); Bettendorf, Lieb. Ann. **270**, 376 (1892); Benedicks, Zeitschr. f. anorg. Chemie **22**, 393 (1900).

[2]) E. Bodländer, Diss. Berlin 1915; R. J. Meyer, Die Naturwissenschaften 1914.

[3]) K. Fajans, Die Naturwissenschaften **9**, 729 (1921).

München, Chem. Lab. d. bayr. Akad. d. Wiss., Physik.-chem. Abtlg.

März 1922.

Periodisches System der Atomionen.

Von

H. G. Grimm.

(Eingegangen am 5. 4. 22.)

Mit der Ermittlung von Elektronenverteilungszahlen für die Ionen der seltenen Erden und für Ta^{V}, W^{VI}, Os^{VIII} (siehe vorstehende Arbeit), die zwar noch mit Unsicherheiten behaftet sind, aber doch im wesentlichen zu keinen Widersprüchen mit der Erfahrung führen, ist es möglich, die Elektronenzahlen fast aller wichtigen Atomionen anzugeben und die früher mitgeteilte Atomionenübersicht[1]) zu ergänzen. Zum praktischen Gebrauch werden die Tabellen der Ionen in eine Form gebracht, die sich möglichst nahe an das periodische System der Elemente anlehnt. In Tabelle 1, die man als periodisches System der Atomionen bezeichnen kann, sind die Ionen je nach der Struktur in die folgenden 6 Unterabteilungen[2]) geschieden:

1. Ionen mit 0 Aussenelektronen (H^{+}),
2. „ „ 2 „ } aus vollständigen Schalen[3]) aufgebaut,
3. „ „ 8 „ }
4. „ „ 18 „ }
5. „ „ unvollständiger Aussenschale (Übergangsionen der Triadenelemente),
6. „ „ einer unvollständigen Innenschale und konstanter Aussenschale (Ionen der seltenen Erden).

---

[1]) H. Grimm, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 378 (1921), Tabelle 6.

[2]) Die Anordnung der Ionen mit 2 und 8 Aussenelektronen ist fast unverändert von W. Kossel, Ann. d. Physik **49**, 229—362 (1916) übernommen.

[3]) Mit „vollständig" werden Schalen bezeichnet, die die in den Edelgasen auftretenden Elektronenbesetzungszahlen haben, mit „unvollständig" solche, welche von diesen abweichende E. Z. haben.

Tabelle 1.

Ladung bzw. Valenzbetätigung																							Elektronen-besetzungszahlen	Aussen-schale
−4	−3	−2	−1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7	+8	konstant			+1	+2	+3	+4	+5	+6	+7		
					H																		0	
			H	*He*	*Li*	*Be*	*B*	*C*	*N*														2	*K*
C	*N*	*O*	*F*	*Ne*	*Na*	*Mg*	*Al*	*Si*	*P*	*S*	*Cl*												2 8	*L*
Si	*P*	*S*	*Cl*	*A*	*K*	*Ca*	*Sc*	*Ti*	*V*	*Cr*	*Mn*												2 8 8	
													Fe	*Co*	*Ni*								2 8 ↓	*M*
																Cu	*Zn*	*Ga*	*Ge*	*As*	*Se*	(*Br*)	2 8 18	
Ge	*As*	*Se*	*Br*	*Kr*	*Rb*	*Sr*	*Y*	*Zr*	*Nb*	*Mo*	43	*Ru*											2 8 18 8	
													Ru	*Rh*	*Pd*								2 8 18 ↓	*N*
																Ag	*Cd*	*In*	*Sn*	*Sb*	*Te*	*J*	2 8 18 18	
Sn	*Sb*	*Te*	*J*	*X*	*Cs*	*Ba*	*La*	*Ce*															2 8 18 18 8	
							Ce *Pr* bis *Tu*II																2 8 18 19 8 (?) ↓ bis ↓ 2 8 18 32 9 (?)	*O*
									Ta	*W*	75	*Os*											2 8 18 32 8	
													Os	*Ir*	*Pt*								2 8 18 32 ↓	
																Au	*Hg*	*Tl*	*Pb*	*Bi*	*Po*	85	2 8 18 32 18	
Pb	*Bi*	*Po*	85	*Em*	87	*Ra*	*Ac*	*Th*	*Pa*	*U*													2 8 18 32 18 8	*P*
← Radius													← Radius —			← Radius							*K L M N O P*	

(Vertical arrow along the left side of the table: Radius ↓)

In diesen Einteilungsversuch wurden nur die am wichtigsten erscheinenden Ionen aufgenommen und zwar die, welche bei maximaler Valenzbetätigung auftreten, sowie die Ionen der Triadenelemente.

Der Übersichtlichkeit halber wurden die Ionen mit 20 Aussenelektronen[1]), die Übergangsionen Ti^{++}, V^{++}, Cr^{++}, Mn^{++}, sowie zahlreiche andere hier nicht aufgenommen.

In der Tabelle scheiden die Edelgase die Anionen links von den Kationen rechts. Anionen gibt es nur in der Abteilung der Ionen mit 8 Aussenelektronen (ausser H^-)[2]). Eine Reihe von Elementen muss in der Ionentabelle natürlich doppelt aufgeführt werden, so z. B. Chlor als Cl^- und Cl^{7+}, oder Se^{2-} mit 8, Se^{6+} mit 18 Aussenelektronen.

Um die Elektronenverteilungszahlen aller Ionen und die Niveaubezeichnungen zuordnen zu können und gleichzeitig die Stellen hervorzuheben, bei denen Umordnungen in der Aussenschale stattfinden, wurde die Reihe der Ionen jedesmal etwa bei Beginn[3]) und Ende einer solchen Umordnung, nämlich vor und nach den Übergangsionen der Triadenelemente, abgebrochen und eine Zeile tiefer weitergeführt. Bei den Ionen der Triadenelemente wurde die Auffüllung der Aussenschale durch einen Pfeil zwischen den Elektronenzahlen 8 und 18 gekennzeichnet. Die bei den seltenen Erden im Innern stattfindende Umordnung kommt dadurch zum Ausdruck, dass diese Ionen untereinander und eingerahmt unter den 3fach positiven Ionen mit Achterschale aufgeführt werden, bis mit Ta^{V}, W^{VI}, Os^{VIII} wieder normale Valenzbetätigung auftritt.

Ergänzungen zu der Arbeit: „Ioneneigenschaften und kristallochemische Verwandtschaft. I.“[4])

Die in der erwähnten Arbeit enthaltene Fig. 2 über die Atomionen kann jetzt folgendermassen vervollständigt werden: An den rechten Rand sind neben die gestrichelten Horizontalen und neben die Elektronenzahlen Bohrs für *Em* die Niveaubezeichnungen *K*, *L*, *M*, *N*, *O*, *P* zu setzen.

Die gestrichelte Linie neben den Ag^+-Ionen ist von $Z = 58$ ab unter 45° aufwärts zu führen; sie endet bei $Z = 71$ in der gestrichelten Horizontale. Die Fig. 2 zeigt dann, dass folgende Umordnungen stattfinden:

---

[1]) Loc. cit., Tabelle 6, S. 378.

[2]) Moers, Zeitschr. f. Elektrochemie (1920).

[3]) In der *M*-Schale beginnt die Umordnung schon etwa vom *Ti* ab.

[4]) Loc. cit.

K- und L-Niveau: Keine Umordnung;

M-Niveau: Übergang der 8-Schale des A zur 18-Schale der Cu^+-Ionen;

N-Niveau: Übergang der 8-Schale des Kr zur 18-Schale der Ag^+-Ionen und Übergang der letzteren bei den seltenen Erden zur 32-Schale im Innern;

O-Niveau: Übergang der 8-Schale des X in die konstante Aussenschale (8 oder 9) bei den Ionen der seltenen Erden, dann in die 18-Schale der Ionen vom Au^+-Typus;

P-Niveau: Keine Umordnung.

Die Kurven der Ionenradien in Fig. 5[1]) wären schematisch derart zu ergänzen, dass im weiteren Abfall der Kurvenstücke I (L-Niveau) und V (M-Niveau) keine Diskontinuität mehr auftritt. Die Kurvenstücke II, III und IV sind nicht weiterzuführen, sondern mit Mn^{7+}, Ru^{8+}, Ce^{4+} abzubrechen. Kurve VI (N-Niveau) erleidet im Weiterverlauf eine Unstetigkeit durch Auffüllung der 18- zur 32-Schale, womit vielleicht Anomalien der aus dem N-Niveau kommenden Röntgenspektren zusammenhängen, auf die kürzlich G. Wenzel[2]) aufmerksam machte. An Kurve IV schliesst sich zunächst der vermutlich sehr allmähliche, durch Unstetigkeiten unterbrochene Abfall der Ionenradien der seltenen Erden an; dann kommt ein isoliertes Kurvenstück für Ta^{5+}, W^{6+}, Os^{8+}. Die Vollendung der Au^+-Schale bedingt wiederum eine Diskontinuität, bis von Au^+ ab stetiger Abfall der Radien bis zum U zu erwarten ist. Die Radien der Ionen vom Em-Typus dürften kontinuierlich abfallen.

---

[1]) Loc. cit., S. 390.
[2]) Zeitschr. f. Physik **6**, 91 (1921).

München, Chem. Lab. d. bayr. Akad. d. Wiss., Physik.-chem. Abtlg.
März 1922.

Über die Absorption und Dispersion der Strahlung.

Von

Fritz Weigert.

(Eingegangen am 29. 3. 22.)

Vorbemerkungen.

In den letzten Jahren wurden von dem Verfasser einige Versuche angestellt, deren erstes Ziel es war, die bekannten Erscheinungen der Farbenanpassung bei den sogenannten Photochloriden ihrer photochemischen Natur nach aufzuklären. Bei diesen Arbeiten ergab sich bald, dass den Farbenumwandlungen überhaupt keine chemischen Veränderungen zugrunde liegen, und dass hier neue bisher übersehene Lichtwirkungen physikalischer Natur mitspielen. Die belichteten Systeme zeigten ganz spezifische, von der Farbe und vom Polarisationszustand des erregenden Lichtes abhängige d a u e r n d e Zustandsänderungen[1], welche notwendig mit irgendeiner Umwandlung der eingestrahlten und absorbierten Strahlungsenergie verknüpft sein mussten.

Die neuen Strahlenwirkungen an den Photochloriden boten als Phänomene in ihrer grossen Mannigfaltigkeit genug des Bemerkenswerten. Sie haben aber scheinbar eine allgemeinere Bedeutung, da es sich gezeigt hat, dass sie in ganz analoger Weise auch in anderen lichtempfindlichen Systemen auftreten; und da sie sich mit neuen überraschenden Ergebnissen auch auf andere Strahlungsumformungen, z. B. die Fluoreszenz übertragen lassen, ist es sehr wahrscheinlich,

[1] Diese nicht chemisch zu deutenden Veränderungen, welche sich im Auftreten eines neuen Extinktionsspektrums, neuer anisotroper und dichroitischer Eigenschaften usw. äussern können, mögen als „Phototropie" bezeichnet werden. Die sehr wahrscheinlich zu derselben Art gehörigen Veränderungen, welche das Licht in einigen kristallisierten Stoffen hervorruft, und für die die Bezeichnung „Phototropie" schon gebräuchlich ist, seien im folgenden „Kristall-Phototropie" benannt.

dass die Effekte direkt mit der primären Strahlungsabsorption in Beziehung stehen. Dieser Schluss ist deshalb berechtigt, weil zwei für die elektromagnetische Strahlung charakteristische Eigenschaften, ihre Frequenz und ihr Polarisationszustand in ihnen festgehalten sind.

Die Bedeutung und Verbreitung der neuen Effekte machte es erforderlich, sich nach bestimmten theoretischen Vorstellungen umzusehen, welche als Führer und Arbeitshypothesen in dem sonst sehr unübersichtlichen Gebiet dienen können. Mit der klassischen Optik ist auf dem Gebiet der Strahlungsumformungen nicht viel anzufangen, da sie bekanntlich schon für die Umwandlung von Strahlung in Wärme versagt. Hier kann nur die Quantenhypothese brauchbar sein. Da ihre Vorstellungen aber bisher deshalb noch nicht auf die hier besonders interessierenden spezifischen Lichtwirkungen übertragen worden sind, weil die Erscheinungen selbst bisher zum grössten Teil unbekannt waren, soll hier versucht werden, durch etwas speziellere Annahmen die Lücke auszufüllen. Es ist nicht beabsichtigt, eine eigentliche Theorie der Strahlungsumformungen zu geben, sondern es sollen Überlegungen mitgeteilt werden, welche das vorhandene neue Versuchsmaterial zu überblicken gestatteten, sich auf einige Erscheinungen der Dispersion übertragen liessen, und die ausserdem brauchbar waren, neue Strahlungswirkungen mit Erfolg vorauszusagen.

§ 1. Über spezifische Lichtwirkungen.

In einer Reihe von Mitteilungen[1]) wurden die Erscheinungen und Veränderungen beschrieben, welche farbiges linear polarisiertes Licht in bestimmten festen lichtempfindlichen Schichten hervorruft. Die am eingehendsten untersuchten Systeme waren angelaufenes Chlorsilber, sogenanntes Photochlorid in Gelatine und Farbstoffe in Kollodiumschichten. In beiden Fällen, welche chemisch überhaupt keine Vergleiche zulassen, wurden unter bestimmten Bedingungen genau dieselben Effekte nachgewiesen und gemessen: Es finden Anpassungen an die Farbe und die Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung statt. Es werden also zwei nicht energetische charakteristische Eigenschaften der Strahlung, ihre Frequenz und ihr Polarisationszustand, dauernd auf ein materielles Medium übertragen.

Für solche im extremen Grade spezifische Wirkungen der Strah-

[1]) F. Weigert, Über einen neuen Effekt der Strahlung, Verh. d. d. Physik. Ges. I. **21**, 479 (1919); II. **21**, 615 (1919); III. **21**, 623 (1919); Zeitschr. f. Physik, IV. **2**, 1 (1920); V. **3**, 437 (1920); VI. **5**, 410 (1921). Zusammenfassung: Die Naturwissenschaften **9**, 583 (1921).

lung hat die Photochemie in ihrer heutigen Gestalt und die Chemie keinen Raum. Denn wenn wir uns den Mechanismus eines photochemischen Vorganges in der modernen Sprache der Quantentheorie verständlich zu machen suchen, so müssen wir uns vorstellen, dass zunächst ein Energiequant $h\nu$ aus der Strahlung absorbiert wird, wodurch das System in einen um ein Quant energiereicheren Zustand versetzt wird, der nach einer mehr oder weniger langen Reihe von Folgevorgängen schliesslich zu einem mit chemischen oder physikalischen Mitteln bestimmbaren Endzustand führt. Dass in einfachen Fällen, z. B. bei der photochemischen Zersetzung des Brom- und Jodwasserstoffes, die Menge des chemisch fassbaren Endproduktes noch in einer durch das Einsteinsche Gesetz gegebenen stöchiometrischen Beziehung zu der absorbierten Strahlungsenergie stehen kann, ist zuerst von Warburg gezeigt[1]) worden.

Nach diesen Vorstellungen bleibt nach der Absorption der Strahlung nichts spezifisches mehr von ihr in dem System übrig. Die Frequenz hat sich allerdings nach dem Einsteinschen Gesetz in eine quantitativ ganz bestimmte photochemische Ausbeute umgesetzt, und wir können nachträglich die wirkende Frequenz aus dem photochemischen Umsatz berechnen, wenn wir alle quantitativen Daten bei der Belichtung besitzen. Aber dies ist keine Spezifizität im eigentlichen Sinne. Diese verlangt, dass die von einer bestimmten Farbe und Frequenz bewirkten Veränderungen des Systemes sich qualitativ von den Veränderungen irgendeiner anderen Farbe unterscheiden, d. h., dass der Endzustand auf jede Erregungsfarbe abgestimmt ist. Dies ist für unser Auge der Fall in einer Anpassung der Farbe des belichteten Systemes an die Farbe des erregenden Lichtes. Hier liegt eine physiologische Farbenanpassung vor. Sie ist meistens nur für leicht unterscheidbare Farben nachweisbar.

Für unsere im Sinne O. Wieners „erweiterten Sinne", die feinen optischen Instrumente, kommt die spezifische Wirkung graphisch in Kurvenformen zum Ausdruck, die ganz charakteristisch für jede Erregungsfarbe sind. Für diese photometrischen und dichrometrischen Farbenanpassungen[2]) sind die Grenzen nur durch die Empfindlichkeit des Instrumentes gegeben.

---

[1]) E. Warburg, Zusammenfassung, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 54 (1920); vgl. auch L. Pusch, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 336 (1918); W. Nernst, Physik. Zeitschr. **21**, 602 (1920); W. Noddack, Zeitschr. f. Elektrochemie **27**, 359 (1921); F. Weigert, Berl. Ber. **1921**, 641; Physik. Zeitschr. **22**, 674 (1921).

[2]) F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 543 (1922).

Was die Anpassung der lichtempfindlichen Systeme an die Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung anbelangt, so liegt überhaupt noch kein Ansatz vor, sie photochemisch zu fassen. Hierfür war auch kein Bedürfnis vorhanden, weil eine spezifisch gerichtete Wirkung zum ersten Male in dem neuen Strahlungseffekt aufgefunden wurde. Sie ist natürlich nur mit Polarisatoren festzustellen und für die Genauigkeit der Anpassung an die Schwingungsrichtung ist die Einstellungsgenauigkeit des verwendeten Polarimeters massgebend.

Die Versuche, besonders bei den Photochloriden, haben nun gezeigt, dass für die Anpassungsfähigkeit der Systeme an die Frequenz und die Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung praktisch noch keine obere Grenze aufgefunden ist. Es muss dies betont werden, um den Unterschied der hier interessierenden Systeme von den bei der praktischen Farbenphotographie klarzustellen. So gibt z. B. die Lumièreplatte für das Auge praktisch alle Farben richtig wieder. Wenn man aber das Spektrum einwirken lässt, erhält man nebeneinander nur Rot, Grün und Blau, und beim Betrachten der Schicht durch ein Mikroskop hat natürlich jede Farbenanpassung aufgehört, und man sieht nur die drei Farben in quantitativ verschiedener Verteilung. Dasselbe gilt entsprechend auch für die photographischen Ausbleichverfahren mit drei lichtempfindlichen Farbstoffen.

§ 2. Bedingungen für die Anpassungen.

Die ultramikroskopischen Versuche an den Photochloridsystemen[1]) haben gezeigt, dass die einzelnen in den lichtempfindlichen Schichten vorhandenen Molekülgattungen als solche nichts mit den Anpassungen zu tun haben. Speziell für den eigentlich färbenden Bestandteil, das Silber, konnte kolorimetrisch gezeigt werden, dass seine Menge bei der Veränderung durch das Licht unverändert bleibt[2]), und dieses Resultat wurde kürzlich mittels der sehr empfindlichen nephelometrischen Bestimmungsmethode des Silbers rein chemisch analytisch bestätigt[3]). Bei den Anpassungen wirken also immer mehrere benachbarte fremde Moleküle, die bei den Photochloriden in sehr kleinen Micellen vereinigt sind, mit.

Dasselbe Ergebnis folgt aus den in der VI. Mitteilung[4]) über den neuen Strahlungseffekt beschriebenen Versuchen, dass man durch Sauer-

---

[1]) F. Weigert und H. Pohle, Kolloidzeitschr. **28**, 153 (1921).
[2]) F. Weigert, Zeitschr. f. Physik **4**, 444 (1920).
[3]) F. Weigert, Berl. Akad. Ber. **1921**, 645; W. Schoeller, Diss., Leipzig 1921, S. 65.
[4]) Loc. cit.

stoff die Anpassungsfähigkeit der Farbstoffsysteme an die Farbe und Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung in weitgehender Weise beeinflussen kann, und dass die Menge des Farbstoffes im Verhältnis zu dem Bindemittel Kollodium in ähnlicher Weise wirkt. Für den Sauerstoff konnten sogar zwei ganz verschiedene Effekte deutlich voneinander getrennt werden: Ein chemischer Oxydationsvorgang, welcher eine Abschwächung der gerichteten Effekte zur Folge hat, also in der photochemisch zu erwartenden Weise unspezifisch wirkt, und ein rein physikalischer „phototroper" Einfluss, der sich während des eigentlichen Absorptionsaktes äussert und zeigt, dass der Sauerstoff wesentlich erforderlich ist, dass überhaupt die gerichteten Wirkungen eintreten. Ein immer weiter wachsender Überschuss der Bindemittelmoleküle über die Farbstoffmoleküle bewirkt, dass die Farbenanpassungen besonders für Rot immer reiner werden, und dass in den Anfangsstadien des Vorganges die selektive Absorption des Cyanins selbst ihre Bedeutung verliert, dass also weniger die charakteristischen Eigenschaften des Farbstoffes selbst, als seine Beziehungen zu fremden Molekülen für die Anpassungseigenschaften verantwortlich sind.

In beiden chemisch so sehr verschiedenen Systemen, wie sie in den Adsorptionsverbindungen des Silbers in den Photochloriden und in dem komplizierten organischen Farbstoff vorliegen, werden die Wirkungen des linear polarisierten einfarbigen Lichtes um so gleichartiger, je mehr fremde, in beiden Fällen farblose Moleküle die eigentlich färbenden Molekülarten umgeben.

Diese direkt aus den Versuchen folgende Tatsache in Verbindung mit dem für die Photochloride geführten Nachweis, dass bei den Anpassungen chemisch gar nichts passiert, zeigt, dass eine Vorbedingung für diese ein festes System ist, in dem eine grosse Anzahl ungeordneter verschiedener Moleküle vorhanden ist, die in bestimmten Beziehungen zueinander stehen. Hierin ist aber gleichzeitig eine vollkommen ausreichende Bedingung für die praktisch unbegrenzte Anpassungsfähigkeit an die Frequenz und den Polarisationszustand der erregenden Strahlung enthalten, wenn man die Entfernungen je zweier Nachbarmoleküle mit der Frequenz und ihre vektorielle Orientierung mit der Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung in eine Beziehung bringt.

§ 3. Die optischen Beziehungen zwischen Nachbarmolekülen.

Dass eine gegenseitige Beeinflussung von Nachbarmolekülen durch ihre elektrischen Felder stattfindet, ist sicher. Diese Feldbeeinflussungen,

welche sich bei genügend dichter Lagerung der Einzelmoleküle weitgehend kompensieren können, scheinen aber allein für die beobachteten optischen Effekte keine ausreichenden Erklärungsmöglichkeiten zu bieten. Dies ist aber sofort möglich, wenn man die Annahmen von Lenard, Stark, Byk, Winther, Bodenstein, Baur, Goldmann, Lasareff, Volmer und anderer Forscher, dass der erste Folgevorgang nach der Aufnahme der Strahlung ein lichtelektrischer Effekt ist, auf diese speziellen Probleme überträgt. In den meisten Fällen, wenn die wirkende Frequenz unterhalb der Ionisierungsfrequenz bleibt, kann nur ein „innerer“ lichtelektrischer Effekt eintreten, der darin besteht, dass das abgeschleuderte Elektron nicht frei aus dem System austritt, sondern, dass es irgendwo stecken bleibt, wie dies Lenard für die Phosphoreszenzelektronen angenommen hat. Dieses Steckenbleiben scheint nun nur dann vorkommen zu können, wenn das Elektron mit einem Elektronenfänger in Berührung kommt.

Die oben für eine unbegrenzte Anpassungsfähigkeit des lichtempfindlichen Systemes an die Farbe und Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung abgeleitete Bedingung einer ungeordneten Lagerung der optisch miteinander in Beziehung stehenden Moleküle, sagt nun für die inneren lichtelektrischen Effekte aus, dass nur dann für eine bestimmte Frequenz und Schwingungsrichtung Absorption und Umwandlung einer nach Frequenz und Polarisationsrichtung gegebenen Strahlung eintritt, wenn das Elektronen abgebende und das fangende Teilchen in einer bestimmten Entfernung und Orientierung zueinander stehen. Da hierfür eine praktisch unendlich grosse Mannigfaltigkeit herrscht, findet die spezifische Wirkung für alle Frequenzen und alle Schwingungsrichtungen statt.

In einem reinen Kristall, in dem die Bedingung der vollkommenen Regellosigkeit nicht erfüllt ist, ist daher niemals eine Anpassung an eine beliebige Farbe und Schwingungsrichtung möglich[1]. Hierfür bilden die „phototropen“ Kristalle zahlreiche Beispiele, von denen eines auch schon in dem hier angegebenen Sinne untersucht wurde[2]. Die Anpassung an die Schwingungsrichtung findet nur statt, wenn sie mit einer der ausgezeichneten Kristallrichtungen übereinstimmt, und die

---

[1] Kristallisierte Photochloride, welche nach Reinders [Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 224 (1911)] Andeutungen von Farbenanpassungen zeigen, sind keine reinen Kristalle. Sie bestehen vielmehr aus Chlorsilberkristallen, in denen hochdisperses Silber ungeordnet verteilt ist.

[2] F. Weigert, Zeitschr. f. Elektrochemie **24**, 224 (1918); vgl. auch M. Padoa, Acc. d. Linc. (2) **28**, 372 (1919).

Farbe, welche ein solcher Kristall in farbigem Licht annimmt, ist durch die Gitterstruktur bedingt.

Eine quantitative Fassung des Problems wäre zunächst in einem solchen speziellen Fall zu erwarten. Aber auch hier scheint das räumliche System noch nicht einfach genug zu sein, da die „Kristall-Phototropie“ (vgl. S. 414) bis jetzt nur in recht komplizierten organischen Stoffen beobachtet wurde. Für die hier interessierenden ungeordneten Systeme mit vollkommener Anpassungsfähigkeit ist eine quantitative Formulierung der Elektronenbewegungen vollkommen ausgeschlossen. Es soll dagegen im folgenden zu zeigen versucht werden, dass man mit den bekannten Tatsachen der lichtelektrischen Effekte und der neueren Atomphysik qualitativ schon sehr weit in die Anpassungsphänomene eindringen kann. Die Einführung einer einzigen neuen Hypothese erlaubt dann einen neuen quantenmässigen Einblick in die Erscheinungen der Dispersion und verwandter Phänomene.

§ 4. Über Elektronengeber und Elektronenfänger.

In den folgenden Betrachtungen sollen zunächst für die inneren lichtelektrischen Effekte die rein experimentellen Erfahrungen des normalen und selektiven Photoeffektes übernommen werden, dass für die Abschleuderung der Elektronen keine Akkumulationszeit beobachtet wurde, und dass die Effekte in einer Beziehung zur Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors der Strahlung stehen. Dann weiter die Tatsache, dass die Energie, mit der das Elektron abfliegt, durch die Frequenz nach der Quantenbedingung bestimmt ist:

$$\frac{1}{2} m v^2 = h \nu.$$

Auf die Elektronenfänger sollen die gleichfalls nur quantenmässig zu deutenden Ergebnisse der wichtigen Versuche von Franck und Hertz, die durch die weiteren Arbeiten von Franck mit seinen Mitarbeitern und andere Forscher[1]) wohl vollkommen sichergestellt sind, übertragen werden, dass nur dann ein Elektron von ihnen aufgenommen wird, wenn es in ihre Wirkungssphäre mit einer ganz bestimmten Relativgeschwindigkeit und kinetischen Energie einläuft. Die Tatsache, dass bei den meisten Lichtabsorptionen, besonders bei den hier interessierenden Systemen, keine merkliche Fluoreszenz auftritt, macht es

[1]) Vgl. die Zusammenfassungen: J. Franck und G. Hertz, Physik. Zeitschr. **20**, 132 (1919) und J. Franck, Physik. Zeitschr. **22**, 338, 409, 441, 466 (1921) und ausserdem: Gerlach, Die Grundlagen der Quantentheorie, Braunschweig **1921**.

sehr wahrscheinlich, dass bei den eigentlichen Elektronenfängern die kritische Relativgeschwindigkeit Null ist.

Wir können uns dann folgendes Bild von der Elektronenbewegung machen, welche durch einen elektromagnetischen Schwingungszustand des Äthers mit der Frequenz ν ausgelöst wird: Aus dem eigentlich absorbierenden Atom oder Molekül, dem „Elektronengeber", fliegt ein Elektron in einer Bahn, welche durch die Schwingungsrichtung des elektrischen Vektors der Strahlung und die augenblickliche Eigenbewegung des Elektrons gegeben ist, mit einer durch die Frequenz bedingten kinetischen Energie $h\nu$ ab. Es beschreibt dabei wahrscheinlich eine Kometenbahn um einen Kern, und wenn es im Aphel mit einem Elektronenfänger zusammentrifft, wird es von diesem aufgenommen. Findet dies, wie es wohl meistens der Fall sein wird, nicht statt, so kehrt das Elektron zu seinem Muttermolekül zurück.

Diese Vorstellungen zeigen, dass sich ein Elektronenfänger in einer ganz bestimmten Richtung und Entfernung von dem Elektronengeber befinden muss, damit Strahlung einer bestimmten Frequenz und eines bestimmten Schwingungszustandes absorbiert wird. Qualitativ kann man sagen, dass die Entfernung mit wachsender Frequenz wächst[1]). Über die vektorielle Orientierung des Elektronenfängers ist noch nichts auszusagen, da sie von der Gestalt der Flugbahn abhängt. Jedenfalls fällt für eine weitere Bestrahlung des Systemes das schon einmal in Tätigkeit getretene System eines Elektronengebers und -fängers gerade für die Frequenz und den Schwingungszustand aus, auf den es schon einmal angesprochen hat. Strahlung dieser Art wird weniger absorbiert, als an anderen Stellen des Systemes, wir haben eine dichrometrische Farbenanpassung vor uns.

§ 5. Energetische Veränderung des Systems bei dem Elektronenübergang.

Vom energetischen Standpunkt müssen wir uns vorstellen, dass das neue System: [Elektronengeber — 1 Elektron] und [Elektronenfänger + 1 Elektron], die beide in einer bestimmten Entfernung voneinander

---

1) Mehr ist zunächst noch nicht auszusagen, da die Höhe, bis zu welcher das Elektron durch den Impuls $h\nu$ aufsteigen kann, von der Natur des Elektronengebers abhängig ist. Im allgemeinen wird sie um so niedriger sein, d. h. eine um so kleinere Entfernung zwischen Elektronengeber und -fänger wird durch einen bestimmten Impuls $h\nu$ überbrückt werden, je höher die Frequenz ist, welche von dem Elektronengeber emittiert würde, wenn ein Elektron aus unendlicher Entfernung in ihn hineinfallen würde. Aber immer wächst sie mit zunehmender Frequenz.

stehen, einen um $h\nu$ grösseren Energieinhalt hat, als vor dem Elektronenübergang. Wenn man sich fragt, wie dieses neue System seinen Energieüberschuss aus der Strahlung entnimmt, kommt man auf dieselben Schwierigkeiten wie bei einem absorbierenden Bohrschen Atom. Beide Arten von Systemen sind sehr nahe verwandt. Die höheren Quantenbahnen eines Atoms können als bevorzugte Ruhebahnen aufgefasst werden, in welche das von einer inneren Bahn kommende Elektron mit der Relativgeschwindigkeit Null eintritt. Je höher die absorbierte Frequenz ist, um so weiter ist die Ruhebahn vom Kern entfernt. Es ist nun durchaus wahrscheinlich, dass das aus der inneren Bahn eines Atoms stammende Elektron auch in eine Ruhebahn eines anderen Atoms eintreten kann, und dass ein Elektronenfänger ein solches fremdes Atom oder Molekül ist. Da dessen Entfernung beliebig sein kann, wird in diesem Fall keine scharfe Spektrallinie absorbiert wie in einem einkernigen Atom, sondern ein kontinuierliches Spektrum, und die Absorption verschiebt sich um so mehr nach dem langwelligen Spektralgebiet, je dichter die Elektronenfänger den Elektronengeber umlagern.

Für die Energieabsorption in einem Bohrschen Atom nimmt man gewöhnlich an, dass zuerst das Quant aus der Strahlung aufgenommen wird, und dass das Elektron erst dann in die diesem Quant zukommende höhere Quantenbahn einspringt. Für unser Vorstellungsvermögen ist die Intelligenz des Elektrons im höchsten Grade erstaunlich, das schon von Anfang an weiss, wie weit es zu springen hat. Die entgegengesetzte Annahme, dass das Elektron zunächst mit der kinetischen Energie austritt, die der Frequenz der Strahlung entspricht, ist gleichfalls schon mehrfach diskutiert worden, weil sie die einzige Möglichkeit bietet, das Fehlen der Akkumulationszeit beim normalen lichtelektrischen Effekt zu deuten. Die Annahme dieses blind gehorsamen Elektrons enthält natürlich auch noch genug des Wunderbaren. Sie steht aber mit allen Erfahrungen in einfacherem Zusammenhang wie die des intelligenten Elektrons. Beide enthalten die gemeinsame, wohl für alle Quantenauffassungen charakteristische Voraussetzung, dass innerhalb eines Elementarsystems der Übergang von potentieller Energie in kinetische und umgekehrt nicht momentan stattfindet, sondern dass sich vorübergehend ein elektrostatisch instabiles räumliches Gebilde ausbilden kann, welches erst nachträglich quantenhaft seine fehlende Energie aus der Strahlung aufnimmt oder seine überschüssige als Strahlung abgibt.

Ein wesentlicher Punkt der neuen Auffassungen ist die Gleichwertigkeit der Quantenbahnen des eigenen oder eines

fremden Atoms oder Moleküls für das Zustandekommen einer Strahlungsabsorption in einem Elektronen abgebenden System. In einem hochverdünnten reinen Gas bietet sich praktisch nur Gelegenheit zu Elektronensprüngen innerhalb des eigenen elektrisch scharf definierten Kernsystemes. Es werden nur scharfe Serien- oder Bandenlinien absorbiert. Mit zunehmender Dichte des Systemes finden auch Sprünge nach fremden Kernsystemen statt. Es lagert sich über das Liniensystem ein kontinuierliches Spektrum, das sich immer mehr nach Rot ausdehnt. Bei sehr grosser Kondensation, wie wir sie in den uns hier am meisten interessierenden festen und flüssigen Systemen vor uns haben, treten diese letzten Elektronenbewegungen praktisch ausschliesslich ein, und das eigentliche charakteristische Atomspektrum wird vollkommen überdeckt.

Neben dieser Überlagerung kann auch eine Verbreiterung der Spektrallinien im Sinne des Starkeffektes durch die Felder naher Nachbarmoleküle eintreten. In diesem Fall bleibt aber das Elektron bei seinem Sprung in seinem eigenen Kernverband und nur die Energiedifferenz der Quantenzustände hat sich durch das äussere Feld geändert. Es liegt also eine ganz andere Erscheinung vor.

§ 6. Sekundäre Verschiebungseffekte.

Es wurde gezeigt, dass die hier diskutierten Vorstellungen die Deutung einer praktisch vollkommenen Anpassungsfähigkeit an die Farbe und Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung erlauben. Zwei experimentelle Tatsachen sprechen aber dagegen, dass diese Ladungsverschiebungen als solche die neuen Effekte verursachen. Es ist dies erstens die sehr lange Lebensdauer der gerichteten Effekte, welche sich über Jahre erstreckt, und zweitens die Existenz der sogenannten „inversen Effekte“ in solchen Spektralgebieten, die nicht in der Erregungsstrahlung enthalten sind, und die besonders bei den Photochloriden sehr eingehend untersucht wurden.

Ebenso nämlich wie man in dem Bohrschen Atom die Lebensdauer der höheren Quantenzustände in der Grössenordnung von 10^{-8} Sekunden annimmt, kann man auch annehmen, dass der fremde Elektronenfänger sein überschüssiges Elektron sehr schnell wieder an das Mutteratom zurückgibt oder es auf andere Weise wieder verliert. Aber während der kurzen Lebensdauer dieses instabilen Zustandes

können elektrostatische Verschiebungen eintreten und die inversen Effekte besonders bei Farben, die kurzwelliger als die Erregungsfarbe sind, weisen darauf hin, dass sich die Entfernung zwischen Elektronengeber und -fänger vergrössert. Hierdurch entsteht für eine höhere Frequenz als die erregende in der betreffenden Schwingungsrichtung, eine neue Absorptionsmöglichkeit, die vorher nicht vorhanden war; mit der Aufhellung in der Erregungsfarbe geht also eine Verdunklung in den kürzerwelligen Strahlen für dieselbe Schwingungsrichtung Hand in Hand, die ja gerade in dem inversen Effekt beobachtet wurde und für natürliches Licht in der Absorptionsverschiebung zutage tritt. Dass durch solche Verschiebungen der Elektronengeber und -fänger auch Annäherungen an andere eintreten kann, ist durchaus möglich. Sie würden einem inversen Effekt für die langwelligen Strahlen entsprechen, der ja auch bei den Photochloriden für Blau aufgefunden wurde. Sie zeigen aber ganz charakteristische häufige Störungen durch Umkehrungserscheinungen auch für die Erregungsfarbe selbst, die darin ihren Grund haben, dass für diese Effekte auch zufällige Gruppierungen ausserhalb des eigentlich absorbierenden Systems [Elektronenfänger + Elektronengeber] von Bedeutung sind.

Von vornherein muss man natürlich annehmen, dass das positive Restatom oder -molekül und der nach Aufnahme des Elektrons jetzt negativ geladene Elektronenfänger sich elektrostatisch anziehen, so dass sich ihr Abstand verkleinert. Dies tritt jedoch erst dann mit Sicherheit ein, wenn die Abstände der entgegengesetzt geladenen Ionen gross sind im Vergleich zu den Abständen der Kerne und Elektronen, aus denen die Ionen selbst aufgebaut sind. Falls die Abstände der beiden verschiedenen Molekular- und Atomverbände von derselben Grössenordnung sind, können nach dem Elektronenübergang sehr leicht Abstossungen auftreten, welche um so ausgesprochener sind, je näher sie standen, je langwelliger also die Strahlung war, welche die Elektronenüberbrückung veranlasst hat. Hiermit steht es im Einklang, dass sich die dauernden gerichteten Effekte nach Rot zu verstärken. Bei wachsendem Abstand kann eine gewisse Neutralisierung der abstossenden und anziehenden Wirkungen eintreten und die schon erwähnten Störungen und Selbstumkehrungen für die kurzwelligen Farben können auch mit diesen labilen Zonen im Zusammenhang stehen. Ähnliche Unterschiede wurden schon von Born[1]) bei der Diskussion der Kohäsionskräfte der Kristalle theoretisch diskutiert.

[1]) M. Born, Verh. d. d. Physik. Ges. **20**, 230 (1918).

§ 7. Die Anpassungen bei den Photochloriden.

Die Übertragungen dieser Überlegungen auf die speziell untersuchten Systeme sind einfach. Zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften der Photochloride in ihrer Abhängigkeit von der mehr oder weniger dichten Lagerung der Einzelbestandteile des Systemes wurde der Begriff der „optischen Packungsdichte" eingeführt[1]). Hierfür ist jetzt die relative Entfernung der Elektronengeber und -fänger zu setzen. Es wurde bei der Diskussion des Einflusses der optischen Packungsdichte auf die im Licht und durch andere Einflüsse bewirkten Verschiebungen der Absorption eine schematische Figur der Isochromaten verwendet, welche aus den Berechnungen von Maxwell-Garnett für das kolloide Silber entnommen wurde[2]). Man ersah daraus die Verschiebung des Absorptionsmaximums nach Rot für zunehmende Dichte. Die Rechnungen von Maxwell-Garnett hatten die Maxwellschen Gleichungen zur Grundlage[3]). Es ist auffallend, wie man mit den neuen rein quantenhaften Vorstellungen zu einer vollkommen analogen Abhängigkeit der Absorption von der Lagerungsdichte der Elektronengeber und -fänger gelangt.

Hiervon kann man sich, wenigstens vorläufig, durch ein einfaches Gleichnis eine Vorstellung verschaffen. Man denke sich als einen Elektronengeber in einem dichten Walde von Bäumen, welche als Elektronenfänger fungieren, stehend. Die nächsten Bäume mögen einen roten Stamm, die etwas weiteren einen gelben, noch weitere einen grünen Stamm usw. in der Reihenfolge der Spektralfarben haben. Wenn die Bäume sehr dicht stehen, sieht man fast nur rote Stämme, wenn sie weiter auseinander stehen, erscheinen zwischen den roten auch noch gelbe und grüne, und je dünner der Wald bestellt ist, um so weiter sieht man in Gebiete hinein, deren Stämme die kurzwelligen Farben haben. Die Summe der Gesichtswinkel für die verschiedenen Farben entspricht nun der Wahrscheinlichkeit, dass ein von dem Geber ausgehendes Elektron frei einen der durch ihre Entfernung auf die bestimmten Farben passenden Fänger trifft, und diese Wahrscheinlichkeit ist der Stärke der Absorption proportional zu setzen. Mit abnehmender Dichte der Verteilung der Fänger um den Geber muss sich also das Absorptionsmaximum nach Violett verschieben, was ja bei den Photochloriden direkt beobachtet wurde, wenn man aus einer angelaufenen

---

1) F. Weigert, Zeitschr. f. Physik **4**, 439 (1920).

2) F. Weigert, Zeitschr. f. Physik **4**, 448 (1920).

3) Maxwell Garnett, Phil. Trans. (A) **203**, 385 (1904); **205**, 237 (1905).

Schicht zuerst die überschüssigen Silbersalze herauswusch und dann noch durch Fixieren die Chlorsilbermoleküle. Die Farbe verschiebt sich dabei, wie bekannt, von Blaurot über ein reines Rot nach Gelb. Durch Anfeuchten der Gelatine, wobei die Schicht aufquillt, findet die Veränderung in derselben Richtung statt[1]).

§ 8. Anomale Absorptionsverschiebungen.

Die früheren Überlegungen für die optische Packungsdichte nahmen eine gleichartige Wirkung für alle Molekülarten des Systemes in der Weise an, dass die Absorption sich mit zunehmender Dichte nach Rot verschiebt. Die neue Auffassung der Elektronengeber und -fänger lässt dagegen voraussehen, dass eine Vermehrung der Menge der Geber bei konstanter Dichte der Fänger eine Verschiebung nach Violett bewirkt.

Auch hiervon kann man sich durch den Vergleich mit dem Wald eine Vorstellung machen, wenn man berücksichtigt, dass für jeden Geber jetzt weniger Bäume, die als Elektronenfänger wirken, zur Verfügung stehen. Es treten für jeden Elektronengeber die Bedingungen des dünn bestellten Waldes ein; da aber mehr Geber vorhanden sind, wird die Absorption für alle Strahlen allerdings wachsen, jedoch für die kurzwelligen stärker als für die langwelligen.

Wenn also die Silbermenge in den Photochloriden zunimmt, muss eine Absorptionsverschiebung nach Violett eintreten. Diese im Gegensatz zu den herrschenden Ansichten für die Farbe kolloider Metalle stehende Verschiebung wurde nun in der Tat aufgefunden, als diese Frage mit neuen Hilfsmitteln einer experimentellen Untersuchung unterzogen wurde.

Es wurde der Silbergehalt verschieden stark belichteter Photochloridschichten nephelometrisch und die Extinktion für die verschiedenen Spektralfarben photometrisch bestimmt. Dabei ergab sich, dass

---

[1]) Dieses bildliche Beispiel soll gleichzeitig die in den hier vorgeschlagenen Vorstellungen selbstverständlich enthaltene Annahme illustrieren, dass die Ausdehnung der Wirkungssphäre der Elektronenfänger eine endliche ist. Man darf sich nicht etwa denken, dass die Elektronen ungestört einen an Masse allerdings praktisch leeren Elektronenfänger durchfliegen, dessen Abstand vom Geber zu gering für die auffallende Strahlung von der Frequenz ν ist. An einem solchen würde es wie in den Versuchen von Franck und Hertz elastisch abprallen. Auch wird der nahe Elektronenfänger durch sein Feld die Bahn eines dicht an ihm vorbeifliegenden Elektrons merklich beeinflussen. Das gewählte Gleichnis soll auch nur qualitativ die Veränderung des Absorptionsspektrums mit abnehmender Dichte der Elektronenfänger zeigen, während die quantitativen Veränderungen von der Natur der einzelnen Bestandteile des Systemes und ihrer wahren Verteilung, über die wir zunächst noch gar nichts wissen, bestimmt ist.

die Extinktion für die kurzwelligen Strahlen mit zunehmender Silbermenge in den Schichten schneller anstieg, als für die langwelligen. Die zahlreichen Messungen, welche in der Dissertation von W. Schoeller[1]) niedergelegt sind, sollen demnächst an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Diese Verschiebung findet für die unausgewaschenen Schichten, welche organische Silbersalze, Chlorsilber und Gelatine als Elektronenfänger, für die ausgewaschenen Schichten mit Chlorsilber und Gelatine und schliesslich auch für die fixierten Schichten statt, welche ausser metallischem Silber nur noch Gelatine enthalten. Mit der Zunahme der Menge der eigentlich färbenden Elektronengeber findet immer eine Zunahme der allgemeinen Absorption statt, durch welche die feineren Verschiebungen leicht übersehen werden können.

Wir besitzen jetzt also in dieser spektrophotometrischen Methode ein Mittel, um festzustellen, welche Bestandteile eines komplizierten absorbierenden Systemes als Elektronenfänger und Elektronengeber fungieren. Eine Vermehrung der Dichte der Elektronenfänger oder eine Abnahme der Elektronengeber verschiebt das Absorptionsmaximum nach dem langwelligen Spektralgebiet, eine Vermehrung der Elektronengeber und eine Verringerung der Fänger verschiebt es nach Violett.

§ 9. Photochemische Veränderungen der silberhaltigen Systeme.

Bei den Photochloriden sind die Verhältnisse deshalb sehr übersichtlich, weil der Elektronengeber ein einzelnes Silberatom ist, für das keine andere Reaktionsmöglichkeit besteht, als dass es sich durch den Verlust eines Elektrons in ein Silberion umwandelt. Die experimentelle Tatsache, dass sich bei der Erregung der ausgewaschenen Schichten mit farbigem Licht die Silbermenge nicht ändert, spricht dafür, dass die Elektronen alle wieder zu ihrem Mutteratom zurückkehren, dass als bleibende Wirkung der Strahlungsabsorption nur die Abstandsveränderungen zurückbleiben, welche den gerichteten Effekt der linear polarisierten Strahlung und die Absorptionsverschiebungen bedingen.

Anders ist es aber, wenn das elektronenfangende Molekül sich durch Aufnahme eines Elektrons weiter verändert, wenn sich also auch ein chemischer Vorgang abspielen kann. Dieser Fall wurde bei der Wirkung des Lichtes auf eine unausgewaschene Photochloridemulsion, wie sie in den photographischen Auskopierpapieren vorkommt, kürzlich untersucht[2]). In diesen Schichten sind von der Prä-

---

[1]) W. Schoeller, Diss., Leipzig 1921, S. 54.

[2]) F. Weigert, Berl. Akad. Ber. **1921**, **641**; Physik. Zeitschr. **22**, 674 (1921); W. Schoeller, Diss., Leipzig 1921.

paration her ausser den Chlorsilbermolekülen noch lösliche organische Silbersalze und Silbernitrat enthalten. Nur bei ihrer Anwesenheit findet im Licht die Neubildung von Silber statt, worauf die Kopiereigenschaften der Auskopieremulsionen beruhen.

Die Prüfung des Einsteinschen photochemischen Äquivalentgesetzes zeigte, dass der eigentlich lichtempfindliche Bestandteil des Systemes nicht, wie bisher immer vermutet wurde, das Chlorsilber, sondern das metallische Silber ist. Dieses ist der Elektronengeber und die organischen Silbersalze wirken jetzt neben dem Chlorsilber als Elektronenfänger, wie es vorher schon für die Absorption diskutiert wurde. Das negative Molekülion kann aber in ein Atom Silber und in ein freies organisches Anion zerfallen, und wenn dieses sein Elektron verliert, kann es als oxydiert gelten. Wenn dann dieses Elektron auf Umwegen wieder zu seinem Mutter-Silberteilchen zurückkehrt, besteht der gesamte durch den elementaren inneren lichtelektrischen Effekt hervorgerufene sekundäre chemische Vorgang in einer Reduktion eines Silberions zu metallischem Silber auf Kosten des organischen Restes, während gleichzeitig monochromatische Strahlung in schwarze übergeht. Die nachgewiesene Gültigkeit des Einsteinschen Gesetzes zeigt, dass jedem Energiequant ein solcher sekundärer chemischer Prozess entspricht, und wir haben hier das erste Mal einen klar übersichtlichen Mechanismus einer optischen Sensibilisierung vor uns[1]).

Es wurde festgestellt, dass nur dann das Gesetz gilt, wenn nur

[1]) Die nachgewiesene Gültigkeit des Einsteinschen Äquivalentgesetzes für eine so einfache sensibilisierte photochemische Reaktion hat deshalb eine allgemeinere Bedeutung, weil sich die Wirkung des Silbers in diesem Fall nicht von der katalytischen Wirkung fein verteilter Metalle unterscheidet. Wir können uns also auch die gewöhnliche Katalyse als einen photochemischen Vorgang vorstellen, bei dem primär durch Absorption ultraroter Strahlung ein Elektron aus dem katalysierenden Metall, welches als Elektronengeber fungiert, emittiert wird. Durch Aufnahme desselben in einem elektronenfangenden leicht zersetzlichen anderen Molekül wird dieses zur Reaktion veranlasst und das Elektron fällt wieder in das Mutterteilchen zurück. Ein Beispiel, in dem die photochemische Reaktion ganz gleichartig wie die gewöhnliche heterogene Katalyse verläuft, liegt in dem vor kurzem von A. Benrath und J. Oberbach [Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 498 (1921)] untersuchten Verhalten alkalischer Weinsäurelösungen bei Gegenwart von fein verteiltem Kupfer vor. Wir haben hier also eine experimentell relativ leichte Prüfung der Beziehung zwischen rein chemischen und photochemischen Vorgängen, auf welche demnächst näher eingegangen werden soll. Sie steht in enger Verbindung zu Vorstellungen, welche wohl zuerst von Trautz und Krüger, in letzter Zeit aber besonders von französischen (Marcelin, Perrin), englischen (Mc Lewis, Rideal) und amerikanischen Forschern (Tolman) diskutiert wurden, nach denen alles chemische Geschehen in letzter Linie durch die Energiequanten auf Strahlungsvorgänge zurückgeführt wird.

sehr wenig Silber in der Schicht enthalten ist, und dass die Ausbeute an neuem Silber immer geringer wird, je mehr Licht schon auf die Schicht eingewirkt hat. Dies ist im Sinne der früheren Ausführungen durchaus zu erwarten, denn mit dem Ablaufen eines sekundär durch die Elektronenaufnahme verursachten elementaren Oxydations-Reduktionsvorganges fällt ein Elektronenfänger aus, und die Wahrscheinlichkeit, dass sich in der für die Frequenz und Schwingungsrichtung passenden Orientierung zum Elektronengeber, dem Silberatom, ein organisches Silbersalz als Elektronenfänger befindet, wird immer geringer.

Es ist zu erwarten, dass jetzt immer mehr Chlorsilbermoleküle als Elektronenfänger wirksam werden, die Verhältnisse nähern sich den vorher diskutierten in ausgewaschenen Schichten und die einzigen bleibenden Wirkungen der absorbierten Strahlung sind die Verschiebungen, die unter anderen Umständen als Erwärmung zu registrieren sind. Hierin liegt wahrscheinlich die Deutung für die häufig beobachtete schlechte Ausbeute bei photochemischen Prozessen und die Tatsache, dass das Einsteinsche photochemische Äquivalentgesetz nur unter ganz bestimmten Bedingungen bei einer lichtempfindlichen Reaktion zu bestätigen ist: Es sind mehrere Elektronenfänger gleichzeitig vorhanden, aber nicht alle können einen sekundären chemischen Prozess veranlassen.

§ 10. Die Lichtempfindlichkeit der Cyaninkollodiumschichten.

In den Farbstoffschichten ist das Farbstoffmolekül der Elektronengeber und die Nitrozellulose des Kollodiums und der Sauerstoff wirken als Elektronenfänger. Dieses folgt aus der photometrischen Beobachtungsmethode, mittels der festgestellt wurde, dass mit abnehmender Farbstoffkonzentration eine neue sich immer weiter nach Rot verschiebende Absorption über die eigentliche Cyaninabsorption lagert, und dass in den sehr hellen Schichten, welche wenig Farbstoff und viel Nitrozellulose enthalten, die Absorption im langwelligen Gebiet sehr merklich wird. Eine Verschiebung der Absorption bei Vermehrung des Sauerstoffs in dem System konnte noch nicht mit Sicherheit festgestellt werden, weil in diesem Fall aus noch zu erwähnenden Gründen die empfindliche dichrometrische Messmethode versagt.

Dass aber bei den Farbstoffschichten die Verhältnisse ebenso liegen wie bei den Photochloriden, geht mit Sicherheit aus den Beobachtungen über die Lichtempfindlichkeit und die Farbenanpassungen

hervor, welche mit den Absorptionsverschiebungen Hand in Hand gehen. Es wurde in der VI. Mitteilung über den neuen Effekt gezeigt, dass die Farbenanpassungen in den Anfangsstadien der Erregung sich immer mehr zugunsten des Rot verschieben, je verdünnter die Färbung war. Ausserdem sind die gerichteten Effekte sehr eng mit der Anwesenheit des Sauerstoffs verknüpft, und zwar sind sie bei Gegenwart von Luft stärker als bei Luftabschluss. Andererseits sind bei vollkommener Abwesenheit eines Bindemittels und des Sauerstoffs nach Worel und Lasareff die Systeme vollkommen lichtbeständig und frühere Versuche mit polarisiertem Licht zeigten, dass in bindemittelfreien Schichten bei Gegenwart von Luft allerdings eine Ausbleichung, aber keine deutlichen gerichteten Effekte eintreten. Weiter ist in diesem Zusammenhang die Beobachtung wichtig, dass auch bei starker Lichtabsorption des Farbstoffes seine Lichtempfindlichkeit im Laufe der Erregung sehr schnell abnimmt, und dass eine frische Schicht erheblich lichtempfindlicher ist, wie eine schon erregte mit derselben Extinktion.

Alle diese Erscheinungen sind die direkte Folge der Wirksamkeit der Elektronengeber und Fänger. Das Cyaninmolekül ist erheblich komplizierter gebaut als ein Silberatom und seine Farbstoffnatur ist dadurch bedingt, dass es eine oder mehrere elektronengebende und fangende Gruppen enthält. Ihre gegenseitige Entfernung ist durch den Molekularbau konstant und schwankt nur durch geringe thermische Relativbewegungen der einzelnen Atome des Moleküls in engen Grenzen. Der Elektronenübergang geschieht also innerhalb des Moleküls nur durch ein kleines Frequenzintervall und wir beobachten daher eine deutliche Absorptionsbande.

Falls in bindemittelfreien Schichten bei Abwesenheit von Sauerstoff nur Cyaninmoleküle zugegen sind, gibt bei der geeigneten Frequenz einer Strahlung die gebende Gruppe ein Elektron ab, das von der fangenden aufgenommen wird. Hierdurch wird natürlich die Stabilität des ganzen Gebildes geändert, und es stellt sich eine neue stabilere Konfiguration ein. Wenn aber nach sehr kurzer Zeit das Elektron zu seiner Muttergruppe zurückkehrt, stellt sich wieder der Anfangszustand ein. Wenn die Rückkehr auf demselben Wege geschieht wie das Abfliegen, wird die Strahlung der Absorptionsbande emittiert, die in der metallischen Reflexion tatsächlich beobachtet wird. Falls die Rückkehr auf irgendeinem Umweg stattfindet, kann Fluoreszenzlicht emittiert werden. In beiden Fällen bleibt aber das Molekül unverändert und die Energie der Strahlung bei der Absorption hat sich nur in Relativ-

bewegungen der einzelnen Atome, also in Wärme umgesetzt. Es liegen also die analogen Verhältnisse wie in den ausgewaschenen Photochloridschichten vor.

Wenn aber ein Elektronenfänger, z. B. Sauerstoff, zugegen ist, kann dieser das Elektron von der ersten elektronenfangenden Gruppe des Moleküls oder direkt von den elektronengebenden übernehmen und das Muttermolekül bleibt in einem elektronenärmeren Zustand zurück, kann also in derselben Weise als oxydiert gelten, wie der Übergang von Ag in Ag^+ eine Oxydation ist. Welche Folgen dieser positiv geladene Zustand des Moleküls hat, kommt hier nicht in Betracht. Es ist aber sicher, dass er zu tiefgreifenden irreversiblen konstitutiven Änderungen führt. Jedenfalls fällt das Molekül für weitere Absorptionen aus und wir haben eine Ausbleichung vor uns. Dies gilt aber für die ganze Cyaninbande, unabhängig von der absorbierten Frequenz. Es findet also keine Farbenanpassung statt. Ebenso tritt keine dauernde Anpassung an die Schwingungsrichtung ein, weil der Sauerstoff ein gasförmiger sehr leicht beweglicher Elektronenfänger ist, der in dem System leicht seinen Platz wechseln kann.

Ganz anders ist es aber, wenn das schwere, sehr träge bewegliche Nitrozellulosemolekül als Fänger das Elektron übernimmt. Hier finden irreversible Verschiebungen statt, die in Beziehung zur Schwingungsrichtung der erregenden Strahlung stehen, so dass sich neben der Ausbleichung ein Dichroismus und eine Farbenanpassung ausbildet, die um so ausgeprägter sich nach den langen Wellen verschiebt, je mehr Nitrozellulosemoleküle sich um ein Cyaninmolekül lagern. Sie nehmen um so leichter der elektronengebenden Gruppe direkt das Elektron ab und man muss sich vorstellen, dass sie gewissermassen das Cyaninmolekül selbst durchdringen, und dass sie näher an die gebende Gruppe herantreten als die fangende des Farbstoffs selbst. Die verstärkende Wirksamkeit des Sauerstoffs auf die gerichteten Effekte kommt dadurch zustande, dass er der Nitrozellulose das Elektron schneller abnimmt, ehe es vielleicht wieder in das Cyanin zurückgefallen ist.

Diese Wirkungen finden aber nur im Anfang der Belichtung statt. Mit zunehmender Erregungszeit werden die in günstiger Lage befindlichen fremden Elektronenfänger verbraucht, und die fangende Gruppe des Cyanins selbst tritt mehr in den Vordergrund. Diese vermittelt aber keine Farbenanpassung und die Kurven der Fig. 6 und 7 auf S. 420 der VI. Mitteilung zeigen, dass mit wachsender Erregungszeit die spektrale Verteilung des Dichroismus sich immer mehr an die Absorptions-

bande annähert[1]. Es bildet sich also immer mit der Zeit ein Maximum des Effektes im Rotgelb aus, und dies geschieht um so früher, je mehr Cyanin von Anfang an zugegen war.

Was schliesslich die unerwartete Abnahme der Lichtempfindlichkeit mit der Erregungszeit auch in dunklen Schichten betrifft, so ist sie in derselben Weise zu erklären, wie die Verringerung der photochemischen Ausbeute bei der Silberbildung in den Auskopieremulsionen bei längerer Belichtung. In den frischen Schichten befinden sich die Nitrozellulosemoleküle in allen möglichen Lagen zur fangenden Gruppe des Cyanins, aber nur die günstig gelegenen können leicht das Elektron aufnehmen und das positive Cyaninion zurücklassen. Diese erschöpfen sich aber sehr bald und es bleiben nur Farbstoffmoleküle zurück, in deren Nähe sich keine günstig gelegenen fremden Elektronenfänger befinden[2]. Es stellt sich also immer mehr der Zustand der bindemittelfreien Schicht ein, das Elektron kehrt zur gebenden Gruppe zurück und es findet Absorption, aber keine Ausbleichung statt.

Es ist wohl sicher, dass die genauere optische und photochemische Analyse dieser ganzen Erscheinungen an möglichst vielen Farbstoffsystemen Anhaltspunkte für die räumlichen Verhältnisse in einem komplizierten organischen Molekül selbst geben kann. Vorläufig muss man sich mit diesen mehr qualitativen Ergebnissen begnügen, und es ist durchaus davon abzuraten, die Verhältnisse beim photochemischen Ausbleichen der Farbstoffe durch irgendwelche quantitative mathematische Formulierungen darzustellen, wie es kürzlich von Lasareff[3] versucht wurde, weil sie die wirklichen Faktoren, welche mit der Ausbleichung und Farbenanpassung zusammenhängen, zu verschleiern geeignet sind.

§ 11. Die Absorptionsverschiebungen bei Komplexverbindungen.

Bei der Besprechung der Zusammenhänge zwischen der chemischen Konstitution und der Lichtabsorption wird häufig darauf hingewiesen, dass die „koordinativ gesättigten Komplexe" im Sinne der Wernerschen Theorie optisch konstant sind, dass also bei ihnen das Beersche Gesetz streng gültig ist, und dass die konstant zusammengesetzten Komplexe allein für die Lichtabsorption der Lösungen massgebend

[1] Dies geht auch aus einigen Versuchen hervor, in denen die neuen Untersuchungsmethoden mit polarisiertem Licht auf das Problem des Farbensehens angewendet wurden [Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 554 (1922)].

[2] Dies ist die Deutung für die häufig beobachtete „Ermüdung" lichtempfindlicher Systeme bei fortgesetzter Belichtung [vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 562 (1922), Anm. 1].

[3] P. Lasareff, Zeitschr. f. physik. Chemie **98**, 94 (1921).

sind[1]. Es häufen sich aber immer mehr die Anzeichen, dass auch in diesen Fällen bei hohen Konzentrationen das Beersche Gesetz nicht gültig ist und dass Absorptionsverschiebungen beobachtet werden. Derartige Komplexe sind der Bichromatkomplex $[Cr_2O_7]''$, der Chromatkomplex $[CrO_4]''$, der Permanganatkomplex $[MnO_4]'$, der $[PtCl_6]''$-Komplex und andere mehr.

Sehr wichtig sind die Tetraquo- und Tetrammin-Kupfer-Komplexe $[Cu(H_2O)_4]^{\cdot\cdot}$ und $[Cu(NH_3)_4]^{\cdot\cdot}$, welche in dem blauen Kupfervitriol und den dunkelblauen Lösungen der Kupfersalze in Ammoniak vorliegen. Für den letzten konnte nun vor einigen Jahren eine sehr charakteristische Verschiebung der Absorption nach Rot bei Zusstz von viel Ammoniak zu der blauen Lösung beobachtet werden[2], welche darauf hindeutet, dass in diesem Fall das Ammoniak des Komplexes als Elektronenfänger und das Kupfer als Elektronengeber fungieren.

Eine chemische Deutung dieser Verschiebung etwa durch die Annahme, dass sich durch überschüssiges Ammoniak höhere Komplexe, vielleicht mit 6 Ammoniakmolekülen, bilden, ist optisch aus dem Grunde unwahrscheinlich, weil beim Versetzen der blaugrünen Kupfervitriollösung mit Ammoniak, wobei in dem $[Cu(H_2O)_4]^{\cdot\cdot}$ das NH_3 an Stelle des H_2O tritt, eine Absorptionsverschiebung nach Blau eintritt, die in der mehr blauroten Farbe des Komplexes sichtbar wird, und es war durchaus vorauszusehen, dass noch mehr Ammoniak eine Verschiebung in demselben Sinne zur Folge hat. Sie wurde aber im entgegengesetzen Sinne gefunden, so dass hier wohl auch die Wirksamkeit der benachbarten Elektronenfänger zutage tritt. Hier liegt jedenfalls ein grosses Feld für quantitative Versuche vor.

§ 12. Über die Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes.

Das Beersche Gesetz lautet in seiner einfachsten Gestalt:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = kcd.$$

Hier bedeutet E die Extinktion, I_0 die in das absorbierende System eintretende, I die nach der Schwächung austretende Lichtintensität, k die dekadische, sogenannte Bunsensche Absorptionskonstante, c die Konzentration oder den Partialdruck der absorbierenden Substanz und d die Schichtdicke des Systemes.

---

[1] Vgl. A. Hantzsch, Zeitschr. f. Elektrochemie **18**, 470 (1912).

[2] F. Weigert, Ber. d. d. chem. Ges. **49**, 1529 (1916).

Bei Gegenwart verschiedener absorbierender Komponenten 1, 2... in dem System lautet die Formel:

$$E = \log \frac{I_0}{I} = (k_1 c_1 + k_2 c_2 + \cdots) d$$

und die auf den Bestandteil 1 entfallende Extinktion ist

$$E_1 = (k_1 c_1 + k_2 c_2 + \cdots) d - (k_2 c_2 + \cdots) d = k_1 c_1 d.$$

Man kann also die Extinktion eines Bestandteils ermitteln, indem man von der Extinktion des Gesamtsystemes die Extinktion des Systemes abzieht, in dem dieser Bestandteil nicht enthalten ist. Es wird hiervon in der praktischen Spektrophotometrie Gebrauch gemacht, indem man zur Ermittlung der Absorption eines gelösten Stoffes die Extinktionen der Lösung und des Lösungsmittels miteinander vergleicht. Besonders der Zusatz eines farblosen Bestandteils zu dem absorbierenden System darf keine Veränderung der Absorption bewirken.

Das Beersche Gesetz kann nur dann gültig sein, wenn die zugesetzten Stoffe keine chemischen Veränderungen bewirken. Hieraus wird, besonders von chemischer Seite, häufig noch der Rückschluss abgeleitet, dass jede Abweichung vom Beerschen Gesetz ein Anzeichen für eine chemische Veränderung eines Bestandteiles des Systemes ist.

Die in den Abschnitten 7—10 diskutierten drei Fälle zeigen nun mit Sicherheit, dass auch, wenn nach unseren heutigen Anschauungen chemische Veränderungen ausgeschlossen sind, sehr merkliche Absorptionsverschiebungen stattfinden können, welche als Abweichungen vom Beerschen Gesetz zu betrachten sind, dass also die blosse Gegenwart anderer, auch farbloser Stoffe, den ganzen Charakter des Absorptionsspektrums von Grund auf ändern kann. Diese Wirkungen liessen sich zwanglos durch die elektronengebenden und fangenden Eigenschaften verschiedener Moleküle und Molekülgruppen deuten.

Es scheint nicht ohne Bedeutung zu sein, dass die drei untersuchten Fälle drei vollkommen verschiedenen farbigen Systemen entnommen sind. Es sind dies die Färbungen durch sehr fein verteilte kolloide Stoffe, durch organische Farbstoffe und durch anorganische Komplexverbindungen. Dies sind fast die einzigen Systeme, die überhaupt für stärkere Färbungen in Betracht kommen, wenn man zunächst von den gefärbten Elementarstoffen absieht, die sich aber wahrscheinlich auch der ersten Gruppe unterordnen lassen werden.

In diesen drei Körperklassen wurden nun ganz charakteristische Abweichungen vom Beerschen Gesetz aufgefunden, so dass man hier schon nicht mehr mit Recht von „Ausnahmen“ sprechen kann. Die

hier diskutierten Versuche stellen also neue Beweise für die von physikalischer Seite wohl nie bezweifelte Tatsache dar, dass neben der Eigenabsorption der Moleküle sehr merkliche Absorptionsveränderungen durch Nachbarteilchen stattfinden können. Um diese physikalischen Einflüsse auch für die Begriffe des Chemikers verständlich zu machen, kann man annehmen, dass z. B. das Silberatom mit dem es umlagernden Molekularhaufen von Chlorsilber und anderen Silbersalzen, und das Cyaninmolekül mit der Wolke von Nitrozellulose und Sauerstoff ein zusammengehöriges chemisches Molekül darstellt, in dem die Strahlung absorbiert und umgewandelt wird.

Die Chemie legt in der neueren Zeit mit Recht sehr viel Wert darauf, aus dem Verlauf der Extinktionskurven Einblicke in die Konstitution der Moleküle zu gewinnen. Dieses Ziel scheint nach den hier entwickelten neueren Anschauungen durchaus erreichbar, besonders da ja nach den neuen Quantenannahmen die Frequenz nicht mehr ein Mass für die Schwingungsperioden der Elektronen ist, sondern ein viel wichtigeres konstitutives Moment, die räumliche Entfernung der elektronengebenden und fangenden Gruppen, enthüllen kann.

Über die Grössenordnung dieser Entfernungen können wir uns nach dem Bohrschen Atommodell schon bestimmte Vorstellungen machen. Es scheint aber, dass die Anwendung auf komplizierte organische Moleküle noch nicht möglich ist, und dass das eingehende Studium der dichrometrischen Farbenanpassungen, für welche also nur die Lichtabsorptionen zwischen benachbarten Molekülen in Frage kommen, gewissermassen als ein Vorproblem auf dem Wege der optischen Konstitutionserforschung betrachtet werden muss. Denn in diesem Gebiet scheint es eher möglich zu sein, die wahren Linearentfernungen in Abhängigkeit von der Frequenz kennen zu lernen, als in dem fast noch vollkommen unbekannten Gebäude eines chemischen Moleküls.

§ 13. Über die normale Dispersion.

Die in den vorstehenden Abschnitten versuchsweise durchgeführten Überlegungen über die Vorgänge bei der Lichtabsorption in festen und flüssigen Systemen wären unvollständig, wenn sie nicht einen Weg angeben würden, auch die Dispersion des Lichtes quantenmässig zu fassen.

Die Möglichkeit hierfür liegt in der im § 4 beschriebenen Bewegung eines Elektrons bei Einwirkung einer Strahlung von der Fre-

quenz ν. In diesem Fall beginnt es nach unseren Anschauungen sofort seine Bewegung mit einer kinetischen Energie, die um $\frac{1}{2} m v^2 = h\nu$ grösser ist als vorher. Bis jetzt haben wir nur den Fall diskutiert, dass es in seinem entferntesten Punkt mit einem Elektronenfänger zusammentrifft, und haben aus diesem Übertritt die Beobachtungen bei der Untersuchung der Farbenanpassungen und Absorptionsverschiebungen diskutiert.

Dieser Fall eines Zusammenstosses in der genau richtigen Stelle ist aber sicher nur ein sehr selten vorkommendes Ereignis. Viel häufiger wird das Elektron ungestört fliegen und zu seinem Mutteratom zurückkehren, falls die Frequenz unterhalb der Ionisierungsfrequenz lag. Ganz analog mit den Anschauungen für das Bohrsche Atom müssen wir aber jetzt folgern, dass bei der Rückkehr des Elektrons die Strahlung derselben Frequenz emittiert wird, wenn es wieder in seine Ausgangsbahn einläuft. Bei der Abschleuderung des Elektrons aus dem Elektronengeber bricht an dieser Stelle die elektromagnetische Welle ab, bei der Rückkehr des Elektrons erscheint sie an derselben Stelle wieder, allerdings mit einer bestimmten Verzögerung, die gleich der Springzeit des Elektrons ist[1]).

Diese Springzeit ausserhalb der normalen stationären Elektronenbahn ist aber um so grösser, je grösser die kinetische Energie des Elektrons beim Abfliegen, also je höher die Frequenz der erregenden Strahlung ist. Wir müssen uns also vorstellen, dass eine elektromagnetische Welle sich durch ein materielles System nicht kontinuierlich fortpflanzt wie im Vakuum, sondern, dass dies ruckweise mit Ruhepausen geschieht, welche um so grösser sind, je höher die Frequenz ist. Der Erfolg ist, dass die Strahlung eine mit der Frequenz wachsende Verzögerung erleidet, die als eine Verkleinerung der Lichtgeschwindigkeit registriert wird. Diese Verkleinerung ist um so stärker, je kürzer die Wellenlänge des Lichtes ist, und wir haben die Erscheinungen der normalen Dispersion vor uns.

Zum Unterschied von den Folgerungen der klassischen Optik liegt aber keine wahre Verringerung der Fortpflanzung des Lichtes vor, sondern sie ist dieselbe wie im Vakuum, sie setzt nur an den aktiven Teilchen für eine bestimmte Zeit aus.

---

[1]) Diese und die folgenden Betrachtungen gelten nur für den Teil der Wellenfront, welcher dem Wirkungsquerschnitt der aktiven Atome entspricht.

Die Annahme der Strahlungsemission bei der Rückkehr des Elektrons, welche mit dem Maximum einer magnetischen Feldverschiebung einsetzt, zwingt zu der Annahme, dass das Elektron nur dann abfliegen kann, wenn gerade an dem Ort des gebenden Teilchens ein Maximum der magnetischen Verschiebung liegt[1]. Es ist dies eine Vorstellung, für die wir uns elektrodynamisch keine Erklärungen geben können, die aber — als die einzige neue Annahme in der ganzen Betrachtung — zunächst einmal angenommen werden möge. Es soll gezeigt werden, dass sie einige mit der Dispersion im Zusammenhang stehenden Probleme wenigstens qualitativ zu übersehen gestattet.

Wir müssen uns also vorstellen, dass eine kohärente elektromagnetische Welle nicht an jeder Stelle eines materiellen Systemes Atome zur Abgabe von Elektronen anregen kann, sondern nur in Abständen von einer halben Wellenlänge. Die Dispersion wächst also für eine bestimmte Frequenz mit der Wahrscheinlichkeit, dass diese ausgezeichnete Punktreihe mit erregbaren Atomen besetzt ist, also bei Gasen mit der Dichte d. Wenn wir für eine bestimmte Frequenz ν die Sprungzeit mit t_ν bezeichnen, dann ist die Verzögerung Δ proportional der Anzahl der Sprünge auf einem Wege von 1 cm und der Sprungzeit t_ν.

$$\Delta = k_\nu d t_\nu.$$

Der Brechungsexponent n_ν ist gleich dem Verhältnis der Zeitdauer der Lichtbewegung in dem Medium $\left(\frac{1}{v} + k_\nu d t_\nu\right)$ zu $\frac{1}{v}$.

$$n_\nu = \frac{\frac{1}{v} + k_\nu d t_\nu}{\frac{1}{v}} = 1 + k_\nu d v t_\nu \quad \text{und} \quad \frac{n_\nu - 1}{d} = k_\nu v t_\nu.$$

Es ist dies die Gladstone-Landoltsche Formel für die spezifische Refraktion, die sich ja bei Gasen und auch bei sehr vielen anderen Systemen sehr gut bewährt hat. Über die Dispersion sagt sie von vornherein noch nichts aus, weil der Wert der Konstanten k_ν noch nicht bestimmbar ist.

Die Formeln für die Reflexion und Brechung des Lichtes ergeben sich aus diesen Überlegungen mit Hilfe der üblichen Interferenzbetrachtungen.

---

[1] Diese Koinzidenz des Ortes des aktiven Elektronengebers mit dem Maximum der magnetischen Verschiebung scheint vorläufig die einfachste Annahme zu sein.

§ 14. Über die anomale Dispersion.

Die vorstehenden Ausführungen lassen nur qualitativ voraussehen, dass die Dispersion mit zunehmender Frequenz wächst. Hieran wird auch wahrscheinlich der Zahlenwert von k_ν nichts ändern. Es ist sogar zu erwarten, dass er auch nach irgend einer Funktion von ν wächst, weil bei kürzeren Wellen die Anzahl der ausgezeichneten Punkte auf der durchstrahlten Strecke wächst, so dass auch die Wahrscheinlichkeit, dass sich dort auch ein geeignetes Atom befindet, mit der Frequenz grösser wird[1]). Nun ist aber eine der Substanzen, deren Untersuchung zur Entwicklung der neuen Vorstellung führte, das Cyanin, gerade ein Stoff, bei dem auch anomale Dispersion beobachtet worden ist. Das vorgeschlagene Quantenbild der Dispersion muss also auch auf diesen Fall anwendbar sein.

Hierzu müssen wir die Sprünge der Elektronen mit wachsender Frequenz diskutieren. Für lange Wellen ist die Energie sehr klein und ebenso die Springzeit. Die Verzögerung ist auch kurz, und wenn dasselbe Atom nach einer halben Periode wieder von der Störung getroffen wird, ist das Elektron wieder zum Sprung bereit. Mit wachsender Frequenz wird aber ein Gebiet erreicht, in dem die Sprungzeit gerade gleich einer halben Periode ist. Es wird also in diesem Fall keine Strahlung emittiert, weil das Elektron bei seiner Rückkehr gerade eine Impulswelle mit entgegengesetzter Phase erzeugt als die erregende besitzt. Wir haben also eine Auslöschung durch Interferenz und eine vollkommene Absorption. Die Strahlung wird überhaupt nicht weiter fortgepflanzt, die Lichtgeschwindigkeit ist $= 0$ und $n = \infty$.

Wenn nun die Frequenz etwas weiter wächst, ist das Elektron noch nicht ganz zu seinem Mutteratom zurückgekehrt und der nächste Wellenbauch bildet sich in dem noch im Springzustand befindlichen Atom, als wenn es nicht vorhanden wäre. Die Welle verschwindet aber in dem nächsten geeigneten Atom, dessen Entfernung wir in $\frac{1}{2}\lambda$ annehmen wollen[2]). Hinter ihr läuft aber in gleicher Phase die neue Welle her, welche von dem vorigen Bauch in dem weiter zurückliegenden Atom erregt wurde, und da wir nicht imstande sind, die einzelnen Wellen eines kohärenten Wellenzuges zu unterscheiden,

[1]) Hier liegt ein weites Feld für quantitative Prüfungsmöglichkeiten vor, denn es ist anzunehmen, dass auch die Dispersion weitgehend durch die Gegenwart und Natur von Elektronengebern und Fängern beeinflusst wird, und es sind hier Beziehungen zur Dielektrizitätskonstante zu erwarten.

[2]) Vgl. die Anm. 1 auf S. 436.

schliessen wir, dass sie früher entstanden ist, als die eigentliche erregende absorbiert wurde. Es liegt also eine scheinbare Vergrösserung der Lichtgeschwindigkeit und anomale Dispersion vor[1]. Wir haben hier ähnliche Täuschungen, wie sie bei den stroboskopischen Bildern drehender Räder usw. besonders in der Kinematographie bekannt sind. Je nach dem Verhältnis der Unterbrechungszahl und der Drehbewegung des Rades kann es scheinbar vorwärts laufen, still stehen oder rückwärts laufen.

Falls die Springzeit weiter bis $\frac{1}{\nu}$ wächst, entsteht gleichzeitig mit dem abbrechenden Wellenzug eine neue Erregung in derselben Phase und wir registrieren dieselbe Lichtgeschwindigkeit wie im Vakuum. Der Brechungsexponent ist $= 1$. Bei weiterem Anwachsen der Frequenz nähert sich die Springzeit dem Wert $\frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\nu}$ und wir haben wieder vollkommene Auslöschung der Interferenz und den Brechungsexponent ∞ usw.

Wir müssen uns also vorstellen, dass für die Eigenfrequenz des Cyanins die starke Absorption gar nicht durch eine elektronenfangende Gruppe in bestimmter Entfernung bedingt ist, sondern durch die elektrischen Bedingungen des ganzen Moleküls, welche bewirken, dass gerade für diese Frequenz die Springzeit eines Elektrons ist:

$$t_\nu = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\nu} \quad \text{oder} \quad t_\nu = \left(n - \frac{1}{2}\right) \frac{1}{\nu}\,^{2)}.$$

Da bei gewöhnlicher Temperatur die einzelnen Atome des Moleküls in ungeordneter Relativbewegung sind, kann diese Bedingung für ein breiteres Frequenzintervall gelten, und wir haben eine breite Bande und die bekannte Kurve der anomalen Dispersion.

Die im § 10 diskutierte Wirksamkeit der äusseren Elektronenfänger erfährt hierdurch keine Modifikation. Wenn sie sich an der richtigen Stelle der betreffenden Bahnen befinden, nehmen sie das Elektron auf und hinterlassen ein positives oxydiertes Cyanin.

§ 15. Zur Deutung der Doppelbrechung.

In den früheren Betrachtungen wurde der Durchgang der Strahlung durch ein isotropes Medium behandelt, und es wurde nur die qualitative Bedingung eingeführt, dass die Springzeit mit zunehmender Fre-

[1] Diese Betrachtungen zeigen, dass für die Beobachtung der anomalen Dispersion eine gewisse Kohärenz der erregenden Strahlung erforderlich ist.

[2] Es können also mehrere Eigenfrequenzen vorkommen.

quenz wächst. Auf die absolute Dauer der Springzeit hat aber ausser den elektrostatischen Eigenschaften des Elektronengebers auch das äussere Feld einen Einfluss, so dass bei Einwirkung eines gerichteten äusseren Feldes bei derselben erregenden Frequenz und derselben kinetischen Energie, mit der das Elektron den Geber verlässt, die Springzeit grösser oder kleiner werden kann. In diesem Fall haben wir also in der Feldrichtung einen anderen Brechungsexponenten als senkrecht zu ihr. Es liegt elektrische Doppelbrechung vor.

Auch in einem nicht isotropen Kristall und in allen akzidentell doppeltbrechenden Medien ist das Feld in der Umgebung des Elektronengebers nicht homogen, es hat vielmehr die Gestalt eines Ellipsoids mit zwei ausgezeichneten Richtungen des grössten und kleinsten Feldes. Beim Eintritt eines linear polarisierten Lichtstrahles in eine doppeltbrechende Platte wird die Flugbahn der Elektronen nur dann in der dem elektrischen Vektor entsprechenden Richtung bleiben, falls sie mit einer dieser ausgezeichneten Richtungen des Kristalls übereinstimmt. Falls die Schwingungsrichtung der Strahlen aber einen schiefen Winkel mit diesen Richtungen bildet, wird das Elektron während seines freien Fluges durch das unsymmetrische Feld etwas aus seiner Ebene herausgezogen und es tritt in sein Mutteratom in einer etwas anderen Richtung ein, als es ausgetreten war, der elektrische Vektor der emittierten Welle bildet daher einen kleinen Winkel zur erregenden. Dies geschieht so lange, bis die ausgezeichneten Richtungen erreicht sind, in denen die Schwingungen nun verbleiben. Die Springzeiten in den beiden Richtungen sind aber verschieden und die Strahlen treten rechtwinklig zueinander polarisiert mit einer vom Material und der Schichtdicke abhängigen Phasenverzögerung aus.

§ 16. Zur Deutung der Zirkularpolarisation.

Für die Drehung der Polarisationsebene in optisch aktiven Substanzen gilt dasselbe wie für die Doppelbrechung. In einem asymmetrischen Molekül erfährt das Elektron während seines freien Fluges eine geringe Ablenkung, welche bewirkt, dass die emittierte Welle eine etwas andere Schwingungsrichtung hat als die erregende. Da aber hier die Moleküle ganz ungeordnet liegen, oder in Lösungen sich bewegen, sind keine ausgezeichneten Richtungen, in welchen die Drehung ihr Ende erreicht, wie bei den doppeltbrechenden Kristallen vorhanden. Die Drehungen addieren sich vielmehr alle in derselben Richtung und die Gesamtdrehung ist der Anzahl der vorhandenen aktiven Moleküle proportional.

Die Dispersion der optischen Drehung ist natürlich durch dieselben Bedingungen bestimmt wie die normale Dispersion, und die Rotationsdispersion folgt ja auch denselben Regeln wie die normale Dispersion. Auch die von Cotton eingehend untersuchte anomale Rotationsdispersion[1]) farbiger aktiver Substanzen in der Nähe der Absorptionsbande ist nach dem vorhergegangenen ohne weiteres verständlich. Dies gilt auch für die Beobachtung, dass nur dann anomale Rotationsdispersion auftritt, wenn der aktive Stoff selbst gefärbt ist, und dass sie nicht durch zugesetzte Farbstoffe bewirkt werden kann. Es ist selbstverständlich, dass ein symmetrisch gebautes zugesetztes Farbstoffmolekül allerdings die Dispersion selbst beeinflussen kann, aber nicht die Rotationsdispersion.

§ 17. Weitere Probleme.

Die in den Abschnitten 13—16 eingeführten Vorstellungen über die Springzeit der Elektronen, welche nicht von einem Elektronenfänger aufgenommen werden, führten zu einigen Folgerungen, welche qualitativ in Übereinstimmung mit den bekannten Erfahrungen über die normale und anomale Dispersion, und über die Doppelbrechung stehen. Eine quantitative Prüfung erscheint denkbar, wenn man die bekannte Tatsache berücksichtigt, dass einzelne Glieder einiger Spektralserien anomale Dispersion zeigen. Die Ausdrücke des Abschnittes 14 wurden schon in einer Serienformulierung geschrieben, in der n die Reihe der ganzen Zahlen zu durchlaufen hat.

$$t_\nu = \left(n - \frac{1}{2}\right)\frac{1}{\nu}; \quad \nu = \frac{1}{t_\nu}\left(n - \frac{1}{2}\right).$$

Zur quantitativen Prüfung einer solchen Beziehung wäre sie nach ν aufzulösen, und hierfür müssten ganz spezielle Annahmen für die Bewegungen des springenden Elektrons gemacht werden. Denn es ist natürlich notwendig, dass die entwickelten Ausdrücke mit den Bohrschen Seriengleichungen identisch sind. Da auf diesem speziellen Gebiet nur quantitative Ergebnisse von Wert sind, welche die bisherigen Vorstellungen noch nicht liefern können, sollen qualitative Folgerungen, wie z. B. die mögliche Deutung der Kohärenz der Spektrallinienemission, hier noch nicht diskutiert werden.

Die in den ersten 12 Abschnitten besprochenen Vorstellungen über das Zusammenwirken von Elektronengebern und -fängern, welche zunächst nur auf die Strahlungsabsorption als solche angewendet worden

[1]) Vgl. H. Grossmann und M. Wreschner, „Die anomale Rotationsdispersion", Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, Bd. 26 (1921).

sind, lassen ganz allgemein die Strahlungsumformungen von einem gemeinschaftlichen Standpunkt aus behandeln. Die photochemischen Vorgänge bieten hier ein besonderes Interesse. Sie wurden schon an mehreren Stellen kurz gestreift. Daneben werden sich neue Gesichtspunkte über die Umwandlung der Strahlung in Wärme und in Fluoreszenzlicht sowie über die Lichtelektrizität[1]) ergeben. Es soll darüber berichtet werden, wenn die in Gang befindlichen Versuche abgeschlossen sind.

Schluss.

Es wurde mit den vorliegenden Überlegungen bezweckt, das qualitative und quantitative experimentelle Material, welches sich bei der Untersuchung der gerichteten Effekte der Strahlung ergeben hatte, von einem einheitlichen Gesichtspunkt zu übersehen, was mit den bisherigen Quantenvorstellungen nicht ohne weiteres möglich ist. Die scheinbar recht grosse Häufigkeit der neuen Strahlenwirkungen führte dann dazu, auch etwas allgemeinere Fragen der Absorption und Dispersion der Strahlung zu diskutieren.

Die Grundlagen für diese Vorstellungen sind experimenteller Natur und beruhen in erster Linie auf den Beobachtungen über die neuen gerichteten Effekte der linear-polarisierten Strahlung in verschiedenen lichtempfindlichen Systemen und über die Anpassungen an die Farbe der Erregungsstrahlung.

Alle Versuche deuten darauf hin, dass für diese Effekte nicht ein einzelnes Molekül, sondern immer ein ganzes System zahlreicher ungeordnet und sehr dicht gelagerter Moleküle verschiedener Art in Frage kommt, dass also der eigentliche Absorptionsakt, mit dem die Anpassungen im engsten Zusammenhang stehen müssen, überhaupt erst durch das Zusammenwirken verschiedener Moleküle und Molekülgruppen zu Stande kommen kann.

Die Verbindung der einzelnen Teile eines solchen dicht gelagerten Molekularsystems geschieht durch Elektronen in einem inneren lichtelektrischen Effekt, und zwar wird das Elektron von einem Molekül mit der durch die Quantenbedingung

$$\frac{1}{2} m v^2 = h \nu$$

gegebenen Energie in einer durch die Schwingungsrichtung der Strahlen bedingten Richtung ausgeschleudert, und von einem Elektronenfänger

1) Hierauf deuten die unter Leitung von W. Hallwachs ausgeführten neuen Versuche von R. Suhrmann [Ann. d. Phys. 67, 43 (1922)] hin.

aufgenommen. Der Abstand beider und ihre gegenseitige Orientierung ist massgebend für die Frequenz und Richtung der absorbierten Strahlung. Da hierfür jede Kombination möglich ist, ist die Anpassung an die Farbe und Schwingungsrichtung der Strahlung praktisch unbegrenzt.

Je nach der räumlichen Anordnung und dem relativen Verhältnis der Elektronengeber und -fänger verändert sich das Absorptionsspektrum und zwar verschiebt sich die Absorptionsbande nach Rot, wenn das Verhältnis der Fänger zu den Gebern grösser, nach Violett, wenn es kleiner wird. Man kann also durch spektrophotometrische Messungen beide Bestandteile trennen.

Die Inkonstanz der Absorption der hauptsächlichsten färbenden Stoffe, der feinverteilten dispersen Systeme, der organischen Farbstoffe und der anorganischen Komplexverbindungen konnte in je einem Beispiel, den Photochloriden, den Cyaninkollodiumschichten und den blauen Kupferammoniakkomplexen gezeigt werden. In allen diesen Fällen ist also das Beersche Gesetz ungültig. Diese Ungültigkeit konnte auf die Wirkungsweise der Elektronengeber und -fänger zurückgeführt werden, so dass hier eine recht allgemeine Erscheinung vorliegt.

Die Geber geben ihr Elektron sofort mit einer Energie $h\nu$ ab, wenn sie von einer Strahlung der Frequenz ν in einer ganz bestimmten Phase getroffen werden, welche wahrscheinlich das Maximum der magnetischen Verschiebung ist. Es fliegt dann wahrscheinlich in einer Kometenbahn ab, und wenn es im Aphel mit einem Elektronenfänger zusammentrifft, bleibt es dort. Das jetzt nach seiner räumlichen Konfiguration um ein Energiequant reichere System nimmt den ihm tatsächlich noch fehlenden Energiebetrag allmählich aus der Strahlung auf.

In dem wahrscheinlicheren Fall, dass das Elektron keine Fänger trifft, kehrt es zu seinem Muttermolekül zurück und emittiert dabei eine Impulswelle von der Frequenz ν. Diese Impulswelle wird aber mit einer gewissen Verzögerung emittiert, welche gleich der Flug- oder Springzeit des Elektrons ist. Beim Durchgang der Strahlung durch ein materielles System, bei dem sich dieses ruckweise Aussetzen der elektromagnetischen Welle öfters wiederholt, wird also eine Verkleinerung der Lichtgeschwindigkeit registriert, die um so stärker ist, je grösser die Frequenz ist. Denn dann fliegt das Elektron weiter ab und die Springzeit ist länger. Hierin liegt eine Deutung der normalen Dispersion.

Wenn die Springzeit gerade gleich einer halben Periode der Strahlung ist, vernichtet die emittierte Impulswelle die erregende vollständig durch Interferenz. Es entspricht dies der Eigenfrequenz der betreffen-

den Substanz, die Strahlung passiert das Medium überhaupt nicht, es liegt eine Lichtgeschwindigkeit Null und ein unendlich grosser Brechungsexponent vor.

Wenn die Springzeit nur wenig grösser als eine halbe Periode ist, hat es den Anschein, als ob die emittierte Welle früher entsteht, als die erregende verschwindet. Wir haben eine **scheinbare** Vergrösserung der Lichtgeschwindigkeit und anomale Dispersion. Dies wiederholt sich, wenn die Springzeit t_ν gleich einem ungeraden Vielfachen der halben Periode ist, was sich durch die Formulierung ausdrücken lässt:

$$t_\nu = \left(n - \frac{1}{2}\right)\frac{1}{\nu}\,.$$

Die Tatsache der anomalen Dispersion der Spektrallinien lässt sich vielleicht durch diese Formulierung deuten, wenn man für n die Reihe der ganzen Zahlen einsetzt. Eine quantitative Prüfung war allerdings noch nicht möglich.

Die vorstehenden Betrachtungen lassen für eine ganze Reihe von Versuchen bestimmte Ergebnisse voraussehen. Der wirkliche Ausfall dieser Experimente muss zeigen, in welcher Richtung und in welchem Umfang die Überlegungen später einer Modifikation bedürfen.

Leipzig, Photochemische Abteilung des Physik.-chem. Instituts.

Über eine Methode zur Bestimmung der Oberfläche adsorbierender Pulver.

Von

Fritz Paneth und Walter Vorwerk.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 22. 4. 22.)

1. Das Prinzip der Methode.

Bei der theoretischen Behandlung von Adsorptionserscheinungen ist es häufig sehr erwünscht, die Ausdehnung der Oberfläche des Adsorbens zu kennen, denn ohne diese Grösse ist die für das Verständnis des Adsorptionsvorganges grundlegende Frage, ob die adsorbierte Schicht in ein- oder mehrfacher Moleküldicke vorliegt, nicht zu entscheiden[1]). Nun ist die Ausdehnung der Oberfläche zwar bei glatten Stoffen wie Glas, Glimmer oder Flüssigkeiten leicht zu messen, die Mehrzahl der Adsorptionsversuche wurde aber — wegen des viel stärkeren Effektes — an pulverförmigen Adsorbentien ausgeführt; bei diesen ist man meist sogar über die Grössenordnung ihrer Oberfläche im unklaren, und so erklärt es sich, dass zuverlässige Werte über die Dicke der adsorbierten Schicht bisher nur für den Fall der Adsorption an glatten Flächen vorliegen[2]). Nachstehend soll nun eine Methode angegeben werden, welche es im Fall vieler pulverförmiger Salze ermöglicht, die Grösse der Oberfläche rasch und sicher zu bestimmen; eine Verwertung der auf diesem Wege gefundenen Zahlen zur Entscheidung der Frage, wie dick die an den gemessenen Pulvern ad-

---

[1]) Vgl. etwa H. Freundlich, Kapillarchemie (Leipzig 1909) S. 265.

[2]) Literatur siehe in der folgenden Arbeit.

sorbierte Schicht eines Farbstoffes ist, findet sich in der zweiten Arbeit[1]). Das Prinzip der Methode der Obenflächenbestimmung ist folgendes: Denken wir uns als Adsorbens ein schwer lösliches Salz, z. B. Bleisulfat, das ja sehr häufig zu Adsorptionsversuchen verwendet worden ist[2]). Wir wollen die Frage zu beantworten suchen, wie gross die Oberfläche von 1 g eines bestimmten Bleisulfatpulvers ist. Wenn wir das $PbSO_4$ in einer gesättigten Lösung von Bleisulfat schütteln, so wird ein beständiger kinetischer Austausch zwischen den Molekülen $PbSO_4$ in Lösung und an der Oberfläche stattfinden; wären wir imstande, einen Teil der $PbSO_4$-Moleküle ohne Änderung ihrer Eigenschaften zu kennzeichnen und dann ihre Verteilung zwischen Oberfläche und Lösung zu beobachten, so würde nach eingetretener Konstanz der Verteilung das Verhältnis der gekennzeichneten Moleküle an der Oberfläche zu den gekennzeichneten in der Lösung gleich sein dem Verhältnis der gesamten Moleküle an der Oberfläche zu den gesamten Molekülen in der Lösung; denn wir müssen annehmen, dass die gekennzeichneten Moleküle sich zwischen sämtlichen platzwechselnden Molekülen gleichmässig verteilen. Diese Kennzeichnung ist nun durch Anwendung von „Radioelementen als Indikatoren" tatsächlich möglich; wenn wir in die Lösung ein radioaktives Bleiisotop, z. B. Thorium *B*, bringen, so wird sich dieses Isotop gleichmässig zwischen den Bleiatomen an der Oberfläche des Adsorbens und in der Lösung verteilen müssen. Dieser Vorgang wird sich, mit dem Elektroskop verfolgt, als Adsorption des radioaktiven Thorium *B* darstellen, und die Messung des Adsorptionsgleichgewichts muss uns die zur Bestimmung der Oberfläche nötigen Daten liefern[3]).

Die Grundformel, die den Vorgang beherrscht, lautet nach den obigen Erörterungen

$$\frac{\text{Isotop}_{\text{ads.}}}{\text{Isotop}_{\text{Lös.}}} = \frac{\text{Element}_{\text{Ob.}}}{\text{Element}_{\text{Lös.}}}\,.$$

---

[1]) Einige Ergebnisse der beiden vorliegenden Arbeiten wurden bereits auf der Hauptversammlung der Bunsengesellschaft (Jena 1921) mitgeteilt; siehe Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 113 (1922).

[2]) Vgl. etwa die in der folgenden Arbeit erwähnten Experimente von R. Marc.

[3]) Ähnliche Versuche wurden schon vor längerer Zeit im Wiener Radiuminstitut ausgeführt [K. Horovitz und F. Paneth, Wiener Sitzungsber. **123**, IIa, 1819 (1914); Zeitschr. f. physik. Chemie **89**, 513 (1915); F. Paneth, Physik. Zeitschr. **15**, 924 (1914)], doch handelte es sich damals um ein wesentlich anderes Problem — die Aufklärung des chemischen Verhaltens der Radioelemente — und die Exaktheit der Messungen wurde daher noch nicht so weit getrieben, wie es für den vorliegenden Zweck erforderlich ist.

Hierin lässt sich das Verhältnis $\text{Isotop}_{\text{ads.}}$ zu $\text{Isotop}_{\text{Lös.}}$ durch eine Messung der Abnahme der Radioaktivität der Lösung gegenüber einer Vergleichslösung finden, da die fehlende Aktivität eben jener Menge des Isotops entspricht, die adsorbiert worden ist. Der Wert für $\text{Element}_{\text{Lös.}}$, die Menge des betreffenden Elementes in der gesättigten Lösung, ergibt sich im allgemeinen aus einer gewöhnlichen analytisch-chemischen Bestimmung, und die einzige Unbekannte, $\text{Element}_{\text{Ob.}}$, d. h. die Menge des Elementes an der Oberfläche, und somit die gesuchte Grösse der Oberfläche, ausgedrückt in Molekülen, lässt sich dann aus der obigen Formel berechnen. Wie man sieht, genügt somit ein einziger Adsorptionsversuch zur Oberflächenbestimmung.

2. Die praktische Durchführung.

Voraussetzung für die Anwendbarkeit des Verfahrens ist, dass die Oberfläche, die an dem kinetischen Austausch teilnimmt, eine scharf begrenzte Schicht ist, und dass nur zwischen ihr und der Lösung ein rasch verlaufender Platzwechsel der Moleküle stattfindet; dass also ein allmähliches Eindringen des radioaktiven Isotops in tiefere Schichten des Salzes, wenn es überhaupt stattfindet, um so viel langsamer erfolgt, dass es von dem rasch verlaufenden Oberflächenvorgang unterschieden werden kann.

Bei den ersten Versuchen, die wir mit käuflichen Bleisulfatpulvern (Reinstes Bleisulfat von Merck und von Kahlbaum) ausgeführt haben,

Tabelle 1.

0·5 g $PbSO_4$ geschüttelt mit 25 ccm $^1/_{10}$ norm. HNO_3 (ges. mit $PbSO_4$).

Präparat	Schüttelzeit in Minuten	*Th B* adsorbiert in % der Gesamtmenge
Merck . . .	16	73
	36	86
Kahlbaum . .	0·25	6
	0·5	13
	1	18
	2	26
	4	36
	8	50
	26	64
Kahlbaum . . gereinigt	2	11
	4	13
	8	17
	16	19

zeigte es sich, dass diese Voraussetzung einer raschen Einstellung des Gleichgewichts nicht erfüllt war. Wie man aus der Tabelle 1 und noch deutlicher aus der Fig. 1 ersieht, steigt die adsorbierte Menge mit der Zeit an, ohne dass auch nur die Annäherung an einen Sättigungswert zu erkennen wäre. Etwas besser in dieser Hinsicht verhielt sich das mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure behandelte und dann getrocknete Bleisulfat von Kahlbaum, doch ist auch bei diesem Pulver — das übrigens wesentlich schwächer adsorbierte als vor der Reinigung — der allgemeine Charakter der Kurve derselbe.

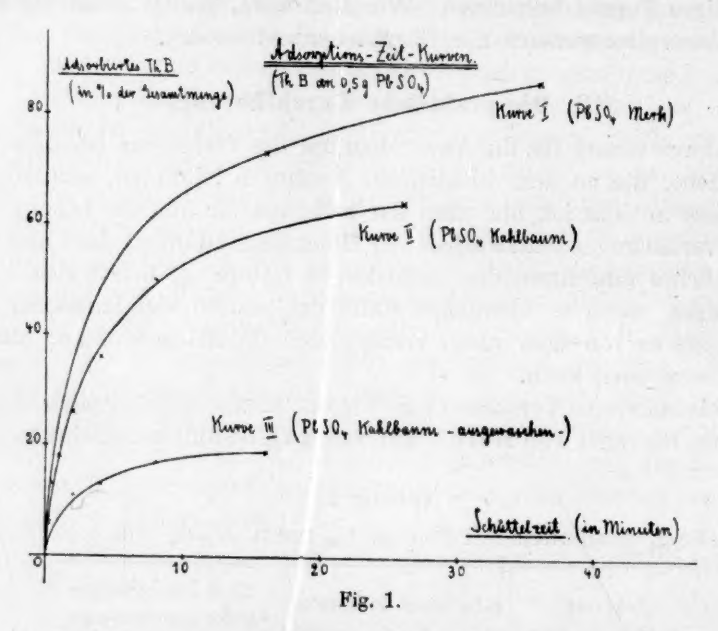


Fig. 1.

Die Erklärung für dieses Verhalten gab die mikroskopische Untersuchung. Die Fig. 2 zeigt Bleisulfat Merck nach bereits 30 Minuten langem kräftigen Schütteln in Wasser; man erkennt, dass es sich noch nicht bis zu gleichmässig feinen Partikeln zerteilt hat, sondern noch relativ sehr grosse Klumpen enthält, die jedenfalls bei Fortsetzung des Schüttelns allmählich auch noch in kleinere Teilchen zerfallen würden. Durch diesen Vorgang des Zerfallens der Klumpen muss die adsorbierende Oberfläche des Pulvers immer grösser werden und dadurch erklärt es sich, dass die adsorbierte Menge mit der Dauer des Schüttelns immer weiter ansteigt. Mit dieser Vorstellung ist auch die Beobachtung gut zu vereinigen, dass das mit Säuren behandelte Pulver

nach längerem Aufbewahren im Exsikkator eine gesteigerte adsorbierende Fähigkeit zeigte; offenbar zerfielen infolge der allmählichen Austrocknung die Klümpchen und gaben dann beim Suspendieren in Wasser ein feineres Pulver.

Um die erwähnte Klumpenbildung von vornherein zu vermeiden, wandten wir aus verdünnten Bleisalzlösungen gefälltes Bleisulfat direkt für die Adsorptionsversuche an, d. h. ohne es vorher zu trocknen[1]. Die gründlich ausgewaschenen feinpulvrigen Niederschläge wurden in ihrer gesättigten Lösung suspendiert und durch Entnahme einer stets gleichen Anzahl ccm (meist 100) mit einer Pipette in die für die einzelnen Adsorptionsversuche erforderlichen untereinander genau gleichen Mengen Bleisulfat unterteilt. Die Fig. 3, 4 und 5 lassen erkennen, dass die so hergestellten Adsorbentien aus einzelnen Kriställchen bestehen, die wohl auch häufig zu Aggregaten von mehreren verwachsen sind, aber in einer Weise, dass auch eine eventuelle Zertrümmerung eines solchen Aggregats beim Schütteln keine wesentliche Vergrösserung der Oberfläche bewirken kann. Der störende Einfluss der allmählich sich zerteilenden Klumpen musste hier also fast völlig wegfallen, und tatsächlich zeigten die Adsorptionszeitkurven dieser Pulver, wie wir sehen werden, den erwarteten und für die Anwendbarkeit unseres Verfahrens notwendigen Verlauf. Dass es sich hier um echte Gleichgewichte handelt, wie unsere Grundvorstellung ja annimmt, wurde noch durch eigene Versuche — Einstellung von beiden Seiten (siehe Abschnitt 6) — bewiesen.

Die Suspensionen wurden nicht stärker gewählt als etwa 0·9 g suspendiertem Bleisulfat in 100 ccm entsprach, weil bei stärkerem Gehalt zu grosse Abweichungen unter den suspendierten Mengen der einzelnen Entnahmen entstehen würden. Wir konstruierten einen Apparat, der es gestattete, die jeweiligen Mengen Bleisulfat mit einer genau abgemessenen Menge gesättigter Bleisulfatlösung (meist 20 ccm) in die Schüttelgefässe zu überführen. Als Schüttelgefässe dienten uns offene gläserne Ampullen, um eine Vergrösserung der Oberfläche durch Schleifstellen im Glas zu vermeiden[2]. Auf Adsorption des Thorium *B* an den Gefässwandungen wurde geprüft und festgestellt, dass sie in keinem Fall über die Messfehler hinausging[3].

---

[1] In ähnlicher Weise haben W. Mecklenburg, Zeitschr. f. physik. Chemie **83**, 609 (1913) und Sven Odén, Arkiv för Kemi **7**, Nr. 26, 1 (1920) Adsorbentien hergestellt.

[2] Zeichnungen der Apparatur siehe in der Dissertation von W. Vorwerk (Hamburg 1921).

[3] Vgl. Horovitz und Paneth, loc. cit., S. 516.

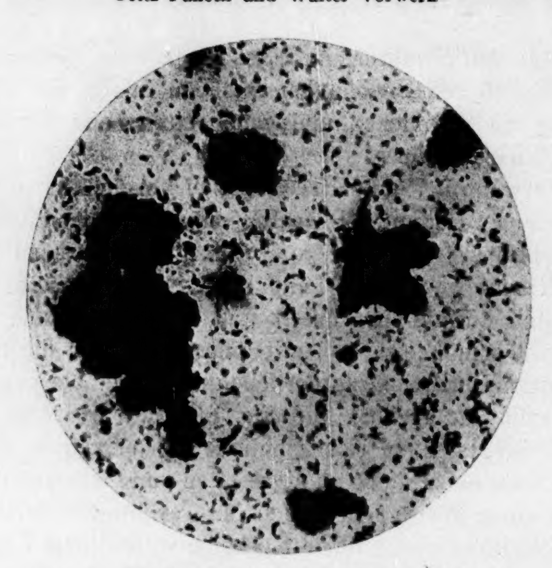


Fig. 2. *PbSO₄* „Merck". (Vergrösserung 68 fach.)

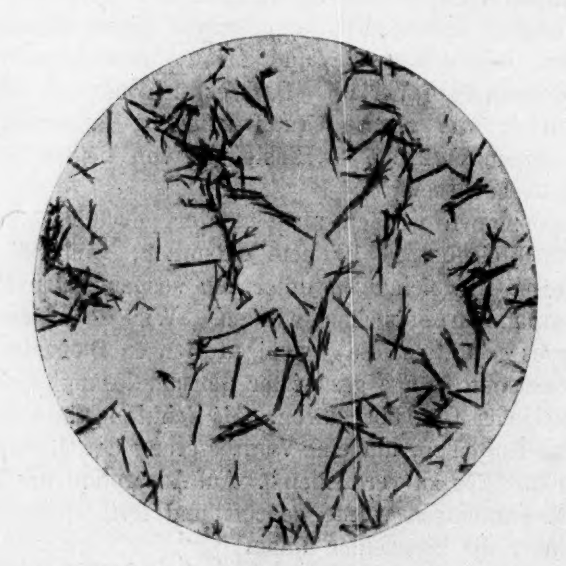


Fig. 3. *PbSO₄* „B". (Vergrösserung 68 fach.)

Das Thorium *B*, das radioaktive Isotop des gewöhnlichen Bleis, wurde nun auf folgende Weise in die bereits mit Bleisulfat und je 20 ccm gesättigter Bleisulfatlösung beschickten Schüttelampullen ge-

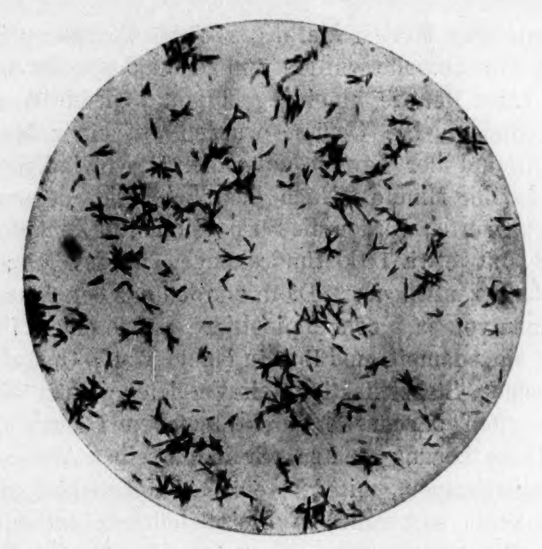


Fig. 4. $PbSO_4$ „C". (Vergrösserung 68 fach.)

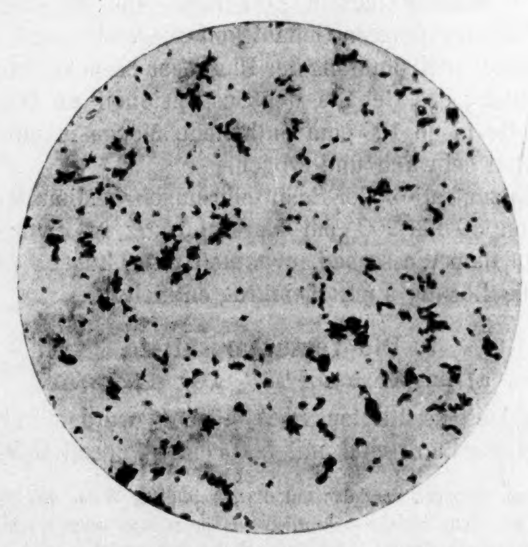


Fig. 5. $PbSO_4$ „D". (Vergrösserung 68 fach.)

bracht. Ein etwa 12 Stunden lang auf die übliche Weise gegen ein gut emanierendes Radiothorpräparat exponiertes Platinblech (etw 15 qcm Oberfläche) wurde rund 20 Minuten vor Beginn der Versuche 15 Mi-

nuten lang mit etwa 30 ccm klarer gesättigter Bleilösung in Berührung gebracht. In jede Ampulle wurden nun genau 5 ccm der so aktivierten Lösung aus einer Bürette hineingegeben und gleich darauf mit dem Schütteln begonnen. Die Gefässe wurden auf einer Maschine 2 cm horizontal hin und her bewegt mit einer Geschwindigkeit von etwa 400 Phasen in der Minute. Nach dem Schütteln, dessen Dauer mit dem Versuch variierte, wurden die Suspensionen in Zentrifugengläschen gegeben und mit etwa 1800 Umdrehungen in der Minute bis zum völligen Absitzen zentrifugiert. Dann wurden aus den klaren Lösungen zwei Entnahmen von je 5 ccm abpipettiert, auf je einem Uhrglas (6 cm Durchmesser) eingedampft, und ihre in einem Wulf-Quarzfadenelektrometer gemessene β-Strahlenaktivität in Vergleich gesetzt mit derjenigen von eingedampften 5 ccm der ursprünglichen Lösung („Vergleichslösung") [1]. Diese Lösung stellten wir in derselben Weise zusammen, wie die Versuchslösungen, mit dem einzigen Unterschied, dass die Vergleichslösung keine suspendierten Bleisalzteilchen enthielt. Die Aktivitäten (einseitig gemessen) von je 5 ccm der für die Versuche zur Verwendung gelangenden Lösungen schwankten zwischen $1{\cdot}92 \cdot 10^{-4}$ und $1{\cdot}92 \cdot 10^{-3}$ elektrostatischen Einheiten. Die Messungen mussten mit der grössten erreichbaren Genauigkeit ausgeführt und darum auch z. B. die verschiedene Krümmung der Uhrgläser berücksichtigt werden [2].

Zur Ermittlung des Gehalts der Suspensionen an Bleisulfatpulver filtrierten wir die in je 100 ccm enthaltene Menge in einem Goochtiegel ab, glühten schwach und wogen.

Die Bleikonzentration der Schüttellösungen bestimmten wir durch Eindampfen von 50 bis 200 ccm klarer Lösung in einer geräumigen Platinschale auf dem Wasserbad, eventuell unter Zugabe von Schwefelsäure, wenn die Lösung auch Bleinitrat enthielt.

3. Die Versuchsresultate.

a) Suspension $PbSO_4$ „B" (Fig. 3).

1000 ccm kalt gesättigter $PbCl_2$-Lösung wurden mit 2500 ccm aqua destillata verdünnt und mit 500 ccm $^1/_5$ norm. H_2SO_4 bei etwa

[1] Es sei daran erinnert, dass das auf die geschilderte Weise aus Thor-Emanation gewonnene *Th B* nur ganz weiche β-Strahlen aussendet und seine quantitative Bestimmung sich auf die Messung der α- oder β-Strahlung seines Folgeproduktes *Th C* stützt. Siehe irgendein Lehrbuch der Radioaktivität oder Horovitz und Paneth, loc. cit.

[2] Näheres siehe in der erwähnten Dissertation. Die in dieser Arbeit angegebenen Aktivitäten sind in willkürlichen Einheiten (Voltabfall pro Sekunde in dem verwendeten Elektrometer) gemessen; zur Umrechnung in elektrostatische Einheiten sind sie mit dem Faktor 0·0128 zu multiplizieren.

20° C. gefällt. Der Niederschlag wurde 10mal mit je 4 Liter aqua destillata durch Dekantieren gewaschen, zum Schluss wurde auf etwa 4 Liter aufgefüllt.

Stärke der Suspension „B": 0·2158 g $PbSO_4$ in 100 ccm.

Konzentration der gesättigten Bleisulfatlösung bei Zimmertemperatur: $7{\cdot}95 \cdot 10^{-4}$ g Pb in 25 ccm.

In den folgenden Tabellen 2, 3 und 4 ist das an die einfache, doppelte und vierfache Menge $PbSO_4$ adsorbierte $Th\,B$ in Abhängigkeit von der Schüttelzeit T wiedergegeben. Dabei ist:

t = Zeit der Messung.

t_0 = Beliebig gewählte Anfangszeit.

J_t = Aktivität eines Uhrglases zur Zeit t.

J_{t_0} = „ „ „ „ „ t_0.

$t - t_0$ = Zeitintervall zwischen Zeit der Messung und Anfangszeit.

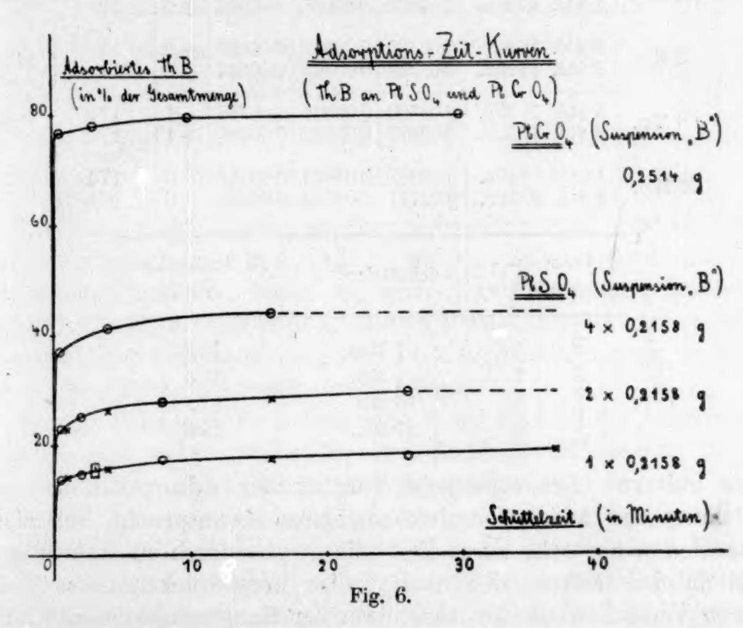


Fig. 6.

Wir bringen Versuchsgruppe I von Tabelle 2 in extenso, um die Art der Messung und Berechnung zu zeigen; alle folgenden Tabellen sind gekürzt und lassen nur die Resultate erkennen.

Die den Tabellen 2, 3 und 4 entsprechenden Adsorptionszeitkurven (Fig. 6) zeigen nunmehr einen ganz anderen Verlauf als bei den käuf-

Tabelle 2.

100 ccm Suspension „B“ (= 0·2158 g $PbSO_4$) in 25 ccm Bleilösung ($7{\cdot}95 \cdot 10^{-4}$ g *Pb* gelöst) *T* Minuten geschüttelt.

Versuchsgruppe 1		$t - t_0$	Vergleichslösung J_t	Vergleichslösung J_{t_0}	J_{t_0} im Mittel	Uhrglaskrümmung		
Vergl. Lösung	1. Messung	26 Min.	0·04506	0·04635	0·04611			
		49 Min.	0·04369	0·04609				
	2. Messung	5 Std. 44 Min.	0·03166	0·04606				
		6 Std. 14 Min.	0·03054	0·04591				
Versuchs-Nr.	**Schüttelzeit T**	**$t - t_0$**	**Versuchslösung J_t**	**Versuchslösung J_{t_0}**	**J_{t_0} adsorbiert**	**Uhrglaskrümmung**	***Th B* adsorbiert in %**	**Mittel aus zwei Entnahmen**
1	0·5 Min.	1 Std. 20 Min.	0·03593	0·03921	0·00690	− 3	15	13·5 %
		1 Std. 47 Min.	0·03610	0·04056	0·00555	+ 3	12	
2	2 Min.	2 Std. 15 Min.	0·03385	0·03922	0·00689	− 2	15	14·5 %
		2 Std. 43 Min.	0·03322	0·03967	0·00644	+ 3	14	
3	8 Min.	3 Std. 10 Min.	0·03100	0·03813	0·00798	− 1	17·3	17·2 %
		3 Std. 37 Min.	0·03017	0·03822	0·00789	+ 1	17·1	
4	26 Min.	4 Std. 5 Min.	0·02927	0·03823	0·00788	0	17·1	17·7 %
		4 Std. 37 Min.	0·02777	0·03769	0·00842	0	18·3	

Versuchsgruppe 2	Schüttelzeit T	*Th B* adsorbiert in %
Versuchs-Nr. 1	1 Min.	13·9
Versuchs-Nr. 2	4 Min.	15·5
Versuchs-Nr. 3	16 Min.	17·2
Versuchs-Nr. 4	37 Min.	18·9

lichen Pulvern. Der eigentliche Vorgang der Adsorption, d. h. die Einstellung des Adsorptionsgleichgewichtes, beansprucht bei diesen Suspensionen nur sehr kurze Zeit, die gewiss durch noch kräftigeres Schütteln der Gefässe sich noch weiter herabdrücken liesse[1]). Bei unseren Versuchen ist die Adsorption der Hauptmenge bereits innerhalb 0·5 Minuten beendet; die allmähliche Zunahme der adsorbierten Menge, die auch nach 30 Minuten noch zu bemerken ist, ist wahrscheinlich auch nicht auf das Eindringen von *Th B* in tiefere Schichten

[1]) Vgl. R. Marc, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 515 (1914); O. Arendt, Kolloidchem. Beihefte **7**, 212 (1915).

Tabelle 3.

200 ccm Suspension „B"; sonst wie Tabelle 2.

Versuchs-gruppe	Versuchs-Nr.	Schüttelzeit T	$Th\,B$ adsorbiert in %
1	1	0·5	22·8
	2	2	25
	3	8	27·7
	4	26	29·4
2	1	1	22·7
	2	4	26·1
	3	16	28·2
	4 a	3	15·5
	4 b	3	15·8

Tabelle 4.

400 ccm Suspension „B"; sonst wie Tabelle 2.

Versuchs-Nr.	Schüttelzeit T	$Th\,B$ adsorbiert in %
1	0·5	36·9
2	4	41·2
3	16	43·8

des Kristalls zurückzuführen, sondern entweder darauf, dass im Kristall feine Sprünge oder Spalten sind, in welche die Flüssigkeit nur langsam hineindiffundieren kann, wodurch die verlangsamte Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts an diesen Partien erklärt wird, oder auf die allmähliche Zertrümmerung der auch in diesen Pulvern noch vorkommenden Kristallaggregate (siehe oben).

Die in Tabelle 3 Versuchsgruppe 2 als 4a und 4b bezeichneten Versuche sind so ausgeführt worden, dass eine Menge von 200 ccm Suspension „B" nachträglich in zwei gleiche Portionen unterteilt wurde, so dass für jeden der beiden Versuche nur 100 ccm Suspension „B" (= 0·2158 g $PbSO_4$) zur Anwendung kamen. Diese beiden Versuche müssen sich demnach an die in Tabelle 2 wiedergegebenen anschliessen. Die Unterteilung hatte den Zweck festzustellen, ob die spezifische Oberfläche des $PbSO_4$ „B" während der einige Tage später angestellten Versuche mit der doppelten Menge noch den gleichen Wert zeigte, wie zur Zeit der Versuche mit der einfachen Menge, eine Frage, die, wie die Zahlen beweisen, zu bejahen ist. Noch deutlicher geht dies aus Fig. 6 hervor, in der die erwähnten Versuche 4a und 4b, die

genau in die Kurve 1 · 0·2158 g zu liegen kommen, durch eine Umrahmung kenntlich gemacht sind[1]).

Die gleiche Frage, ob die spezifische Oberfläche der Suspension innerhalb kurzer Zeiträume merkbaren Veränderungen unterworfen sei, suchten wir auch dadurch zu entscheiden, dass wir die Experimente für jede Bleisulfatmenge in zwei „Versuchsgruppen“ zerlegten, von denen die eine 24 Stunden später als die andere ausgeführt wurde. Die Schüttelzeiten der zweiten Versuchsgruppe waren so gewählt, dass sie zwischen denen der ersten Versuchsgruppe lagen. Die zu derselben Versuchsgruppe gehörenden Werte sind in der Figur mit demselben Zeichen (Ring bzw. Kreuz) eingetragen. Der glatte Verlauf der Kurven ist ebenfalls ein Beweis dafür, dass die spezifische Oberfläche während der Ausführung der sämtlichen Versuche sich nicht nachweisbar geändert hatte, und lässt gleichzeitig erkennen, wie beträchtlich die erreichte Genauigkeit unserer Methodik und Messungen war.

In der Tabelle 5 ist die spezifische Oberfläche von Bleisulfat „B“ wiedergegeben, wie sie sich aus den Adsorptionswerten bei verschiedenen Schüttelzeiten und an wechselnden Mengen Adsorbens nach folgender Gleichung berechnet, die sich unmittelbar aus der eingangs entwickelten Grundgleichung ergibt:

Spezifische Oberfläche

$$= \frac{Th\,B \text{ ads. in } \%}{100 - Th\,B \text{ ads. in } \%} \cdot \frac{\text{g } Pb \text{ gel.}}{a},$$

wobei „a“ die Menge des angewandten Adsorbens in Gramm bedeutet und „spezifische Oberfläche“ die Gramme Pb an der Oberfläche von 1 g Adsorbens.

Tabelle 5.

Spezifische Oberfläche von Bleisulfat „B“ (in 10^{-4} g Pb).

Menge des Adsorbens	Schüttelzeit in Minuten								
	0·5	1	2	3	4	8	16	26	37
1 · 0·2158 g $PbSO_4$	5·8	6	6·3	6·9	6·8	7·6	7·6	7·9	8·6
2 · 0·2158 g $PbSO_4$	5·4	5·4	6·1	—	6·5	7·1	7·2	7·7	—
4 · 0·2158 g $PbSO_4$	5·4	—	—	—	6·5	—	7·2	—	—

[1]) Hierbei ist zu bemerken, dass Versuch 4b sogar erst drei Wochen nach Versuch 4a und den Versuchen der Tabelle 3 ausgeführt worden ist.

Die Übereinstimmung der spezifischen Oberflächen bei gleicher Schütteldauer ist namentlich für die doppelte und vierfache Menge des Adsorbens ganz vorzüglich. Das Resultat, dass die für die einfache Menge Adsorbens berechneten Werte bei gleicher Schütteldauer nahezu konstant um etwa 5 % höher sind, dürfte — obwohl die Differenz ja sehr geringfügig ist — auf einen hier in die Erscheinung tretenden systematischen Fehler zurückzuführen sein; man muss daraus wohl folgern, dass die Ergebnisse abhängig sind von der Grösse der Prozentzahl des adsorbierten *Th B*, etwa deshalb, weil ein kleiner Teil der Aktivität bei allen Versuchen verloren geht (Adsorption an Pipette usw.), der um so stärker ins Gewicht fällt, je mehr sich das Verhältnis *Th B* gel. zu *Th B* ads. von dem Wert eins entfernt (vgl. Abschn. 3, c). Alle nicht systematischen Fehler, die sich z. B. aus der schwierigen Handhabung der Suspensionen ergeben könnten, scheinen, nach der Konstanz der Werte zu schliessen, eine nur sehr untergeordnete Rolle zu spielen, so dass man sie praktisch vernachlässigen kann.

Ausserdem zeigt die Tabelle 5, dass die spezifische Oberfläche bei drei Minuten Schüttelzeit bereits einen Wert erreicht hat, der mit jeder folgenden Minute nur mehr sehr wenig ansteigt. Für die späteren Bestimmungen der spezifischen Oberfläche eines Präparates wurde daher der Adsorptionswert nach drei Minuten Schüttelzeit zugrunde gelegt. Die spezifische Oberfläche von Bleisulfat „B“ würde sich demnach durch Ablesung der Prozente des adsorbierten *Th B* aus den drei Zeitkurven (Fig. 6) für drei Minuten Schüttelzeit wie folgt ergeben (Tabelle 6).

Tabelle 6.

Spezifische Oberfläche von Bleisulfat „B“ (3 Minuten Schüttelzeit).

Menge des Adsorbens	*Th B* ads. in %	Spez. Oberfläche in 10^{-4} g *Pb*	Mittel
1 · 0·2158 g $PbSO_4$	15·2	6·6	
2 · 0·2158 g $PbSO_4$	25·7	6·4	6·4 · 10^{-4} g *Pb*
4 · 0·2158 g $PbSO_4$	39·8	6·1	

Der Wahl von drei Minuten haftet eine gewisse Willkür an, die aber dadurch gerechtfertigt erscheint, dass für Adsorptionen tatsächlich nur jene Oberfläche in Betracht kommt, an der innerhalb der gewählten Schüttelzeit sich das Gleichgewicht einstellen kann, nicht aber die letzten Spalten im Adsorbens, in denen die Einstellung erst viel später erfolgt, oder die neuen Flächen, die erst bei der allmäh-

lichen Zertrümmerung von Aggregaten entstehen. Für alle Adsorptionsversuche mit Farbstoffen oder dergleichen, die bei gleicher Schüttelgeschwindigkeit usw. nur drei Minuten dauern, wird es gewiss richtiger sein, den nach unserer Methode für drei Minuten gefundenen Wert der spezifischen Oberfläche einzusetzen, als etwa den für unendlich lange Schütteldauer extrapolierten Endwert. Die Willkür fällt demnach nicht unserer Methode zur Last, sondern dem Umstand, dass man unter der „Oberfläche" eines zerklüfteten oder allmählich sich zerteilenden Adsorbens verschiedenes verstehen kann.

b) Suspensionen $PbSO_4$ „C", „D" und „H" (Fig. 4 und 5).

Der einzige Unterschied in der Herstellung der $PbSO_4$-Suspension „C" gegenüber der von „B" lag in der Verschiedenheit der Fällungstemperatur

Suspension „B" wurde, wie erwähnt, bei etwa 20° C.
Suspension „C" bei etwa 50° C. gefällt.

Bei beiden enthielt die Ausgangslösung das Pb als Chlorid und die gefällten $PbSO_4$-Teilchen waren unter dem Mikroskop schon bei mässiger Vergrösserung als stäbchenförmige Kristalle zu erkennen (vgl. Fig. 4 mit Fig. 3).

Stärke der Suspension „C": 0·228 g $PbSO_4$ in 100 ccm.
Konzentration der gesättigten $PbSO_4$-Lösung: $8{\cdot}45 \cdot 10^{-4}$ g Pb in 25 ccm.

Zur Herstellung der $PbSO_4$ Suspension „D" wurden zunächst etwa 3·5 g PbO mit überschüssiger HNO_3 eingedampft, der Rückstand in 3650 ccm aqua destillata gelöst und filtriert. Diese Lösung wurde mit 175 ccm $^1/_{10}$ norm. H_2SO_4 bei etwa 20° C. gefällt und viermal mit vier Liter aqua destillata durch Dekantieren gewaschen.

Stärke der Suspension „D": 0·0808 g $PbSO_4$ in 100 ccm.
Konzentration der gesättigten $PbSO_4$-Lösung: $9{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ g Pb in 25 ccm[1]).

Die Teilchen der aus $Pb(NO_3)_2$ hergestellten Suspension „D" zeigten neben wenigen Stäbchen vornehmlich rhombische Blättchen (siehe Fig. 5).

---

1) Da die Löslichkeit des $PbSO_4$ in reinem Wasser nur etwa $7{\cdot}85 \cdot 10^{-4}$ g Pb in 25 ccm beträgt, so ist die gefundene höhere Konzentration von $9{\cdot}2 \cdot 10^{-4}$ g Pb in 25 ccm wohl auf die Spuren Säure zurückzuführen, die bei nur viermaligem Waschen der Suspension zurückgeblieben sein müssen. Später wurde stets wieder zehnmal durch Dekantieren gewaschen.

Suspension „H“ wurde so angesetzt, dass etwa 95 g $Pb(NO_3)_2$ in 7 Liter aqua destillata mit etwa 2 norm. H_2SO_4 versetzt wurden, bis kein $PbSO_4$ mehr ausfiel. Der Niederschlag wurde 10 mal durch Dekantieren gewaschen.

Stärke der Suspension „H“: 0·862 g $PbSO_4$ in 100 ccm.
Konzentration der gesättigten $PbSO_4$-Lösung: $7{\cdot}68 \cdot 10^{-4}$ g Pb in 25 ccm.

Die spezifische Oberfläche der Susp. „C“ wurde an der einfachen und doppelten Menge $PbSO_4$ (100 ccm und 200 ccm Suspension) bestimmt, die der Susp. „D“ an der einfachen, doppelten und vierfachen Menge (100, 200 und 400 ccm Suspension), die der Suspension „H“ nur an der einfachen Menge des Adsorbens (100 ccm Suspension). Bei allen Versuchen wurde mit drei Minuten Schüttelzeit gearbeitet. Die Resultate sind in den Tabellen 7, 8 und 9 zusammengestellt.

Tabelle 7.

100 und 200 ccm (= 0·228 und 0·456 g $PbSO_4$) Suspension „C“ in 25 ccm gesättigter $PbSO_4$-Lösung; 3 Minuten geschüttelt und 10 Minuten zentrifugiert.

Versuchsgruppe	Versuchs-Nr.	Adsorbens (g $PbSO_4$)	*Th B* adsorbiert in %
1	1	0·228	23·7
	2	0·456	37·2
2	1	0·228	21·4
	2	0·456	35·4

Mittel aus je 2 Versuchen:
an 0·228 g $PbSO_4$: 22·6% *Th B* ads.
an 0·456 g $PbSO_4$: 36·3% *Th B* ads.

Daraus berechnen sich die spezifischen Oberflächen der drei Präparate wie in Tabelle 10 angegeben.

Man sieht aus Tabelle 10, dass die nach den Mikrophotogrammen (Fig. 4 und 5) so verschiedenen Suspensionen „C“ und „D“ fast dieselbe spezifische Oberfläche haben; ein auch nur einigermassen sicherer Vergleich wäre nach dem mikroskopischen Bild nicht möglich. Dass Suspension „C“ eine merklich grössere spezifische Oberfläche hat, als Suspension „B“ (siehe Tabelle 6), war qualitativ schon nach der mikroskopischen Festellung, dass die Nadeln hier wesentlich kleiner sind, zu erwarten.

Tabelle 8.

100, 200 und 400 ccm (= 0·0808, 0·1616 und 0·3232 g $PbSO_4$) Suspension „D“ in 25 ccm gesättigter Bleisulfatlösung; 3 Minuten geschüttelt und 10 Minuten zentrifugiert.

Versuchs-gruppe	Versuchs-Nr.	Adsorbens (g $PbSO_4$)	*Th B* adsorbiert in %
1	1	0·0808	8·7
	2	0·1616	13·8
2	1	0·1616	16·2
	2	0·3232	24·4
3	1	0·3232	23
	2	0·0808	8·4

Mittel aus je 2 Versuchen:
an 0·0808 g $PbSO_4$: 8·6% *Th B* ads.
an 0·1616 g $PbSO_4$: 15·0% *Th B* ads.
an 0·3232 g $PbSO_4$: 23·7% *Th B* ads.

Tabelle 9.

100 ccm (= 0·862 g $PbSO_4$) Suspension „H“ in 25 ccm gesättigter $PbSO_4$-Lösung; 3 Minuten geschüttelt und 10 Minuten zentrifugiert.

Versuchs-Nr.	Adsorbens (g $PbSO_4$)	*Th B* adsorbiert in %
1	0·862	52·8
2	0·862	51·8

Mittel aus 2 Versuchen: an 0·862 g $PbSO_4$: 52·3% *Th B* ads.

Tabelle 10.

Spezifische Oberflächen von Bleisulfat (in 10^{-4} g *Pb*).

g Adsorbens	gel. Menge in 10^{-4} g *Pb*	*Th B* ads. Mittel aus 2 Versuchen	Spez. Oberfl. in 10^{-4} g *Pb*	Mittel
$PbSO_4$ „C“				
0·228	8·45	22·6	10·8	$10·7 \cdot 10^{-4}$ g *Pb*
0·456	8·45	36·3	10·6	
$PbSO_4$ „D“				
0·0808	9·2	8·6	10·7	$9·9 \cdot 10^{-4}$ g *Pb*
0·1616	9·2	15·0	10·1	
0·3232	9·2	23·7	8·8	
$PbSO_4$ „H“				
0·862	7·68	52·3	9·76	$9·8 \cdot 10^{-4}$ g *Pb*

c) Suspension $PbCrO_4$ „B".

Bei etwa 20° C. wurde eine Kaliumbichromatlösung (11·7 g $K_2Cr_2O_7$ in vier Liter aqua destillata) langsam in eine Bleizuckerlösung (20·5 g $Pb(C_2H_3O_2)_2 \cdot 3H_2O$ in vier Liter aqua destillata) eingetragen. Die Bleizuckerlösung wurde dabei kräftig durchgeschüttelt. Die fertige Suspension wurde 10mal mit je acht Liter aqua destillata durch Dekantieren gewaschen und zum Schluss mit $^1/_{100}$ norm. HNO_3 auf acht Liter aufgefüllt.

Stärke der Suspension: 0·1257 g $PbCrO_4$ in 100 ccm.

Konzentration der mit $PbCrO_4$ gesättigten $^1/_{100}$ norm. HNO_3-Lösung: $4{\cdot}885 \cdot 10^{-4}$ g Pb in 25 ccm.

Die Anwendung der $^1/_{100}$ norm. HNO_3 hatte folgenden Zweck. Infolge der geringen Löslichkeit des $PbCrO_4$ in reinem Wasser ist das Verhältnis der Pb-Atome in Lösung zu den Pb-Atomen an der Oberfläche der festen Phase sehr weit von eins verschieden. Ein orientierender Adsorptionsversuch mit etwa 0·25 g $PbCrO_4$ in 25 ccm neutraler gesättigter $PbCrO_4$-Lösung ergab eine $Th\,B$-Adsorption von etwa 96% bzw. ein Verhältnis von Pb adsorbiert zu Pb gelöst wie

$$\frac{96}{4} = 24.$$

Da nun bei sehr hohen und sehr niedrigen Prozentzahlen geringe Abweichungen schon recht bedeutende Änderungen des Verhältnisses der Prozentzahlen ergeben, z. B.:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{96}{100-96} = 24 \\[2ex] \dfrac{96-1}{100-(96-1)} = 19 \end{array}\right\} \text{Differenz 5, Fehler also } 21\,\%,$$

so ist es zweckmässig, die Versuchsbedingungen so zu wählen, dass sich etwa gleich viel Pb an der Oberfläche des Adsorbens wie in der Lösung befindet. Eine Abweichung von etwa 1% bewirkt dann keine wesentliche Veränderung des Verhältnisses mehr, z. B.:

$$\left.\begin{array}{l} \dfrac{50}{100-50} = 1 \\[2ex] \dfrac{50-1}{100-(50-1)} = 0{\cdot}96 \end{array}\right\} \text{Differenz 0·04, Fehler also nur } 4\,\%.$$

Es galt also das Blei in der gesättigten $PbCrO_4$-Lösung zu vermehren. Dieses wäre u. a. durch den Zusatz von $Pb(NO_3)_2$ zu erreichen gewesen (vgl. Abschnitt 4), wir zogen es in diesem Fall aber vor, die Bleikonzentration der gesättigten $PbCrO_4$-Lösung durch An-

wendung von $^1/_{100}$ norm. HNO_3 zu erhöhen, in welcher das $PbCrO_4$ wesentlich löslicher ist, als in reinem Wasser.

Tabelle 11.

200 ccm (0·2514 g $PbCrO_4$) Suspension Chromat „B“ in 25 ccm $^1/_{100}$ norm. HNO_3 gesättigt mit $PbCrO_4$; T Minuten geschüttelt und 15 Minuten zentrifugiert.

Versuchs-gruppe	Versuchs-Nr.	Schüttelzeit in Minuten	*Th B* adsorbiert in %
1	1	3	78
	2	3	78·1
2	1	0·5	76·7
	2	10	79·5
	3	30	80·0

Tabelle 11 und die entsprechende Kurve (Fig. 6) zeigen, mit welcher vorzüglichen Genauigkeit das geschilderte Verfahren auch auf Bleichromatsuspensionen anwendbar ist. Die Chromatkurve lässt besonders deutlich erkennen, dass sich das Adsorptionsgleichgewicht sehr rasch einstellt. Die Kurve steigt nach 0·5 Minuten nur mehr sehr wenig an; offenbar ist die Zerklüftung dieses Präparats nur gering, und es findet auch bei längerem Schütteln keine feinere Zerteilung statt.

Für die Berechnung der spezifischen Oberfläche legen wir wieder den Wert der *Th B*-Adsorption für drei Minuten Schüttelzeit zugrunde.

Menge des Adsorbens. . . . . . . $= 0·2514$ g $PbCrO_4$,
gel. Menge Pb in 25 ccm . . . . . $= 4·885 \cdot 10^{-4}$ g Pb,
Th B adsorbiert in % . . . . . . $= 78·05$;
daher:

$$\text{Spez. Oberfläche von } PbCrO_4 \text{ Susp. „B“} = \frac{78·05 \cdot 4·885 \cdot 10^{-4}}{(100 - 78·05) \cdot 0·2514} \text{ g } Pb$$
$$= 69·2 \cdot 10^{-4} \text{ g } Pb.$$

Die spezifische Oberfläche von Bleichromat „B“ ist also mehr als zehnmal so gross, als die von Bleisulfat „B“.

4. Bestimmung der spez. Oberfläche von $PbSO_4$ bei steigender Bleikonzentration der Lösung.

Es sollte untersucht werden, ob sich auch bei höheren Bleikonzentrationen als derjenigen der gesättigten Bleisulfatlösung das dem Blei isotope *Th B* wieder so zwischen dem Pb in Lösung und an der Oberfläche verteilt, dass sich aus den gemessenen Adsorptionen stets

die gleichen spez. Oberflächen des angewandten Bleisalzes errechnen lassen, wie nach unserer Grundformel (siehe S. 446) zu erwarten ist. Ein solcher willkürlicher Zusatz eines Salzes desselben Elementes zur gesättigten Lösung des schwer löslichen Adsorbens, wie der hier verwendete Zusatz von Bleinitrat zur Bleisulfatlösung, kann unter Umständen zur Erhöhung der Genauigkeit der Versuche wertvoll sein. Denn erstens lässt sich die Grösse „$Element_{Lös.}$“ leichter bestimmen, wenn die Menge nicht allzu gering ist, und zweitens wird, wie bereits oben erwähnt (siehe S. 461) die Genauigkeit des Resultates dann am grössten sein, wenn $Isotop_{ads.}$ und $Isotop_{Lös.}$ in der Nähe von 50% bleiben; wenn etwa infolge allzu geringer Löslichkeit des Adsorbens die adsorbierte Menge gegen 100% steigt, fällt eine Ungenauigkeit der Messung für das Verhältnis der beiden Zahlen ganz anders ins Gewicht, als wenn durch passenden Zusatz zur Lösung die adsorbierte und die in Lösung bleibende Menge annähernd auf dieselbe Grösse gebracht sind.

Die zur Verwendung gelangten Suspensionen „F“ und „G“ waren folgendermassen hergestellt:

Suspension „F“: 76 g $PbCl_2$, gelöst in acht Liter Wasser, bei etwa 50° C. mit $^1/_5$ norm. H_2SO_4 gefällt.

Suspension „G“: 40 g $PbCl_2$, gelöst in fünf Liter Wasser, bei etwa 70° C. mit mässig konzentrierter H_2SO_4 gefällt.

Beide Suspensionen wurden zehnmal durch Dekantieren gewaschen.

Stärke der Suspension „F“: 0.5028 g $PbSO_4$ in 100 ccm

„ „ „ „G“: 0.5120 g $PbSO_4$ in 100 ccm.

Die folgenden Tabellen 12 und 13 enthalten die Zusammenstellung der unter Zusatz von Bleinitrat angestellten Adsorptionsversuche.

Tabelle 12.

Th B adsorbiert in % an $PbSO_4$ Suspension „F“.

Blei gel. in 25 ccm (in 10^{-3} g *Pb*)	*Th B* adsorbiert in % an 1.0056 g $PbSO_4$					*Th B* adsorbiert in % an 1.5084 g $PbSO_4$			
	Versuchs-Nr.				Mittel	Versuchs-Nr.			Mittel
	1	2	3	4		1	2	3	
0.829	60.8	61.2	—	—	61	69.9	69.6	—	69.8
1.794	40.6	44.2	—	—	42.4	52.5	53.8	—	53.2
3.508	27.8	[1]	—	—	27.8	34.9	[1]	—	34.9
7.38	14	—	—	—	14	20.8	—	—	20.8
13.57	10.33	7.4	—	—	8.86	13.07	12.68	—	12.85
25.85	3.4	3.7	5.7	5.6	4.6	5.7	8.13	6.84	6.89

[1] Gleichgewichtsversuche (siehe Abschnitt 6).

Tabelle 13.
Th B adsorbiert in % an $PbSO_4$ Suspension „G".

Blei gel. in 25 ccm (in 10^{-3} g *Pb*)	*Th B* adsorbiert in % an 1·024 g $PbSO_4$			
	Versuchs-Nr.			Mittel
	1	2	3	
0·785	56·8	56·8	56·3	56·7
1·606	38·1	39·6	—	38·9
2·94	26·6	27·3	—	26·9
5·33	15·4	16·4	—	15·9
9·99	9·5	9·7	—	9·6
20·5	4·44	5·3	—	4·9

Daraus ergeben sich die in Tabelle 14 wiedergegebenen Werte für die spezifischen Oberflächen.

Tabelle 14.
Spezifische Oberfläche von Bleisulfat (in 10^{-4} g *Pb*).

$PbSO_4$ „F".

Menge des *Pb* in Lösung (in 10^{-3} g) =	0·829	1·794	3·508	7·38	13·57	25·85
1·0056 g $PbSO_4$	12·9	13·1	13·4	11·9	13·1	12·4
1·5084 g $PbSO_4$	12·7	13·5	12·5	12·9	13·3	12·7

$PbSO_4$ „G".

Menge des *Pb* in Lösung (in 10^{-3} g) =	0·785	1·606	2·94	5·33	9·99	20·5
1·024 g $PbSO_4$	10·0	10·0	10·5	9·8	10·3	10·3

Tabelle 14 zeigt, dass auch bei höheren Bleikonzentrationen — bis zur 30fachen Stärke der Konzentration der gesättigten Bleisulfatlösung — sich aus der Adsorption des *Th B* die spezifischen Oberflächen innerhalb sehr geringer Versuchsfehler errechnen lassen, womit also eine neue Bestätigung unserer Grundformel erbracht ist.

5. Die Adsorptionsisotherme.

Es dürfte zweckmässig sein, die bisher gewonnenen Resultate noch von einem etwas anderen Standpunkt aus zu betrachten, weil dadurch ihre Anschaulichkeit gewinnen dürfte; auch wird sich erst bei dieser

Betrachtungsweise erkennen lassen, in welcher Beziehung der Vorgang der Adsorption eines Isotops zu anderen Adsorptionsversuchen steht.

Wir haben bisher nur die Adsorption von Thorium *B* an der Bleisulfatoberfläche berücksichtigt; nun ist dieses Thorium *B* aber in der Lösung mit einer überwiegenden Menge — sagen wir dem *n*-fachen — seines Isotops Blei vermischt, und da nach den Grundsätzen der Isotopie keine Bevorzugung der *Th B*-Atome vor den Bleiatomen durch das Adsorbens möglich ist, können wir mit Bestimmtheit behaupten, dass nicht nur die radioaktiv festgestellte Menge von *Th B*-Atomen, sondern auch die *n*-fache Zahl von Bleiatomen aus der Lösung heraus an die Oberfläche des Kristalls gegangen, also auch adsorbiert worden ist. Der Standpunkt, auf den wir uns stellen, ist also der, dass wir nunmehr das gesamte mit *Th B* aktivierte *Pb* als Adsorptiv ansehen, gewissermassen als ein in wägbarer Menge vorhandenes Isotop des Bleis[1]). Die zuletzt beschriebenen Versuche über die Adsorption von *Th B* bei allmählicher Erhöhung der Bleikonzentration in der Lösung sind unter diesem Gesichtspunkt betrachtet nichts anderes, als ein Studium der Abhängigkeit der adsorbierten Menge von der in Lösung befindlichen, also die Aufnahme der sogenannten Adsorptionsisotherme.

Man könnte gegen diese Betrachtungsweise vielleicht einwenden, dass der Ausdruck Adsorption weder für die Aufnahme von *Th B* noch von indiziertem Blei zulässig sei, da es sich hier ja wahrscheinlich um ein richtiges Eintreten in den Verband des Kristallgitters handelt[2]). Demgegenüber sei bemerkt, dass auf die Benennung des von uns studierten Vorganges als Adsorption gar kein besonderer Wert gelegt werden soll — man könnte ja auch von einer „Austauschisotherme" reden —, dass wir es aber immerhin für zweckmässig halten, hier keine terminologische Grenze gegenüber den gewöhnlichen Adsorptionsvorgängen zu ziehen, da es zweifellos alle Arten von Über-

---

[1]) Man könnte als solches in wägbarer Menge zugängliches Isotop statt des Mischelements *Pb* + *Th B* auch ein Reinelement, nämlich das Radium *G* (Atomgewicht 206·0) verwenden, doch würden die Messungen ausserordentlich kompliziert und ungenau, da sie sich nur auf Unterschiede im Atomgewicht, nicht auf Aktivitäten stützen könnten. Das von uns verwendete mit *Th B* indizierte Blei kann als „künstliches Isotop" vollständig das Radium *G* ersetzen.

[2]) Nach neueren Untersuchungen von M. Volmer (mündliche Mitteilung) würde es sich bei dem schnell verlaufenden Vorgang nicht um einen direkten Eintritt in das Kristallgitter, sondern zunächst um eine Anlagerung in einer weniger geordneten äusseren Schicht handeln, also um eine Adsorption im engeren Sinn. Die bezüglich der Oberflächenbestimmung gezogenen Schlüsse würden dadurch nicht beeinflusst.

gängen gibt[1]). Es scheint immer bedenklich, die Zuordnung eines Vorganges unter den Begriff der Adsorption von der Kenntnis seines genaueren Mechanismus abhängig zu machen, wie man etwa einige Zeit versucht hat, eine bestimmte Form der Adsorptionsisotherme als Bedingung zu setzen. Ehe man die Isotopie von *ThB* mit *Pb* kannte, wäre es niemand eingefallen, die beim Schütteln mit dem inaktiven Bleisalz erfolgende Verarmung der Lösung an dem Radioelement unter gleichzeitiger Aktivierung der Oberfläche des Bleisalzes als etwas anderes als eine Adsorption zu bezeichnen; der vollständig analog verlaufende Vorgang der Entfernung eines nicht isotopen Radioelements aus der Lösung durch Ausschütteln mit einem schwerlöslichen Salz (man denke etwa an das Fixieren von Uran *X* an $BaSO_4$) wird immer unter die Adsorptionen gerechnet, und wir möchten uns durchaus der Meinung derjenigen anschliessen, die unter Adsorption „jede Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Phasen verstehen, die nicht nur von der Natur, sondern auch von der Grösse der Grenzfläche abhängt“[2]). Selbstverständlich gibt es dann sehr verschiedene Arten von Adsorptionen, unter denen die von uns studierte den grossen Vorteil besitzt, in ihrem Mechanismus vollständig durchsichtig zu sein. Wir werden sehen, dass sich dementsprechend die hier geltende Adsorptionsisotherme rein theoretisch in völliger Übereinstimmung mit der Erfahrung ableiten lässt, und trotz der ungewohnten Vorstellungen, von denen sie ausgeht, eine Form annimmt, die schon in anderen Adsorptionstheorien eine Rolle gespielt hat.

Wir wollen also, wie erwähnt, das gesamte in der Lösung befindliche Blei als Adsorptiv betrachten und berechnen, wieviel von diesem Blei durch kinetischen Austausch an die Oberfläche der $PbSO_4$-Kristalle gelangt bei verschiedener Konzentration der Lösung an Blei. Hierbei ist im Auge zu behalten, dass wir, um definierte Verhältnisse zu haben, immer in gesättigter Lösung arbeiten müssen und dass, da ja beim Austausch der Bleiatome genau soviel Blei von der Oberfläche in Lösung geht, als durch Adsorption daraus entnommen wird, die Konzentration der Lösung an dem „Element“ Blei immer konstant bleibt;

---

[1]) Vgl. besonders die Versuche und Betrachtungen von L. Michaelis und P. Rona über „Austauschadsorption“ [Biochem. Zeitschr. **97**, 57, 62 (1919); H. Freundlich, Kapillarchemie, 2. Aufl., Leipzig 1922, S. 276 ff.], die anscheinend ohne Kenntnis der schon früher entwickelten Vorstellungen über „Adsorption durch kinetischen Austausch“ [F. Paneth, Physik. Zeitschr. **15**, 924 (1914); R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Aufl., Leipzig 1918, S. 93] angestellt worden sind.

[2]) W. Mecklenburg, Naturw. Wochensch. **15**, 409, 415 (1916).

nur ist dieses Blei dann gemischt aus dem indizierten Blei und gewöhnlichem Blei und die Konzentration der Lösung an dem indizierten Blei, dem Adsorptiv, hat dementsprechend abgenommen.

Die ursprünglich in der Lösung vorhandene Menge des Adsorptivs sei mit x bezeichnet, die adsorbierte Menge mit y, die in der Lösung bleibende mit z, so dass also $x = y + z$. Ferner soll O die Menge des Elements bezeichnen, die sich an der Oberfläche des angewendeten Pulvers befindet; O ist demnach für jeden Versuch eine Konstante. Aus unserer Grundgleichung

$$\frac{\text{Isotop}_{\text{ads.}}}{\text{Isotop}_{\text{Lös.}}} = \frac{\text{Element}_{\text{Ob.}}}{\text{Element}_{\text{Lös.}}}$$

ergibt sich daher

$$\frac{y}{x - y} = \frac{O}{x}.$$

Etwas umgeformt erhalten wir als Gleichung unserer Adsorptionsisotherme

$$y = \frac{O \cdot x}{O + x}.$$

Sie ist dadurch ausgezeichnet, dass sie nur eine einzige Konstante (O) enthält und dass diese Konstante eine klare physikalische Bedeutung hat (Menge der am Austausch teilnehmenden Atome an der Oberfläche).

Wir wollen nun die Versuchsresultate, die schon in Tabelle 14 wiedergegeben waren, graphisch darstellen, wobei wir jetzt als Adsorptiv die gesamte Bleimenge in der Lösung ansehen, diese also gleich x setzen, während sich y so finden lässt, dass man die prozentuale Adsorption (gemessen an der Abnahme der Radioaktivität der Lösung) mit x multipliziert und durch 100 dividiert. Um die Übereinstimmung mit der durch obige Gleichung ausgedrückten Kurve zu prüfen, müssen wir noch O kennen; zu seiner Bestimmung kann uns jeder beliebige der Adsorptionsversuche dienen. Wir wählen diejenigen, die eine prozentuale Adsorption in der Nähe von 50 ergaben, weil hier geringe Ungenauigkeiten der Prozentzahlen nur unwesentliche Änderungen der O-Werte bedingen (siehe S. 461). Es sind dies in allen drei Versuchsreihen die mit den geringsten Bleikonzentrationen ausgeführten Adsorptionen.

Wir erhalten so folgende Werte für O:

Kurve I: Als Adsorbens 1·0056 g $PbSO_4$ „F“; $O = 1{\cdot}297 \cdot 10^{-3}$ g Pb,
„ II: „ „ 1·5084 g $PbSO_4$ „F“; $O = 1{\cdot}918 \cdot 10^{-3}$ g Pb,
„ III: „ „ 1·024 g $PbSO_4$ „G“; $O = 1{\cdot}028 \cdot 10^{-3}$ g Pb.

Die drei Kurven auf Fig. 7 sind mit diesen drei verschiedenen Konstanten O nach der Formel

$$y = \frac{O \cdot x}{O + x}$$

berechnet. Die eingezeichneten Punkte sind die aus den experimentell gefundenen Aktivitäten der einzelnen Versuche nach der Gleichung

$$y = \frac{\% \; Th\,B \text{ ads.}}{100}\, x$$

berechneten adsorbierten Mengen.

Die vorzügliche Übereinstimmung der theoretisch berechneten Kurven mit der Erfahrung geht sowohl aus der Fig. 7 wie aus der

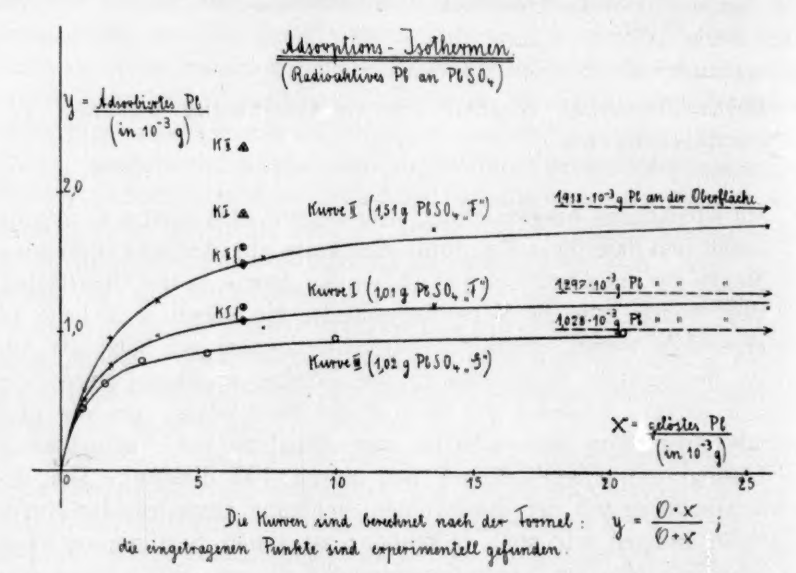


Fig. 7.

Tabelle 15.

x Pb gelöst in 25 ccm (in 10^{-3} g Pb)	Kurve I y Pb ads. (in 10^{-3} g Pb)		Kurve II y Pb ads. (in 10^{-3} g Pb)		x Pb gelöst in 25 ccm (in 10^{-3} g Pb)	Kurve III y Pb ads. (in 10^{-3} g Pb)	
	ber.	gef.	ber.	gef.		ber.	gef.
0·829	—	0·506	—	0·579	0·785	—	0·445
1·794	0·753	0·761	0·928	0·955	1·606	0·627	0·624
3·508	0·946	0·975	1·24	1·224	2·94	0·762	0·791
7·38	1·102	1·033	1·523	1·534	5·33	0·861	0·848
13·57	1·183	1·202	1·681	1·743	9·99	0·933	0·959
25·85	1·235	1·19	1·786	1·780	20·5	0·979	1·005

Tabelle 15 hervor, welche die aus der Formel berechneten mit den gefundenen Werten vergleicht[1]).

Die am häufigsten verwendete Freundlichsche Adsorptionsisotherme $y = a \cdot z^b$ (y bedeutet hier, entsprechend unserer obigen Bezeichnungsweise, die adsorbierte, z die in Lösung gebliebene Menge) wird meist in der Weise auf ihre Übereinstimmung mit den Experimenten geprüft, dass man untersucht, ob die logarithmierten Werte von y und z sich zu einer Geraden anordnen entsprechend der Gleichung $\log y = \log a + b \cdot \log z$.

Auch unsrer Adsorptionsisotherme kann sehr einfach die Gleichung einer Geraden gegeben werden, indem man sie in reziproker Form schreibt[2]). Also:

$$\frac{1}{y} = \frac{1}{x} + \frac{1}{O}.$$

Die Prüfung auf Übereinstimmung der experimentellen Werte mit der theoretisch abgeleiteten Isotherme erfolgt danach am einfachsten so, dass die Werte von $\frac{1}{x}$ und $\frac{1}{y}$, die als die zuverlässigsten zur Bestimmung der Oberfläche gelten (siehe oben), in ein Koordinatensystem eingetragen und eine Gerade unter der Neigung von 45° bis zum Schnittpunkt mit der Ordinate gezeichnet wird; der Schnittpunkt ergibt $\frac{1}{O}$, und alle Werte von $\frac{1}{x}$ und $\frac{1}{y}$ müssen sich der Geraden anschliessen. Die Fig. 8 zeigt, dass tatsächlich nur geringfügige und jedenfalls keinerlei systematische Abweichungen der Punkte von den gezeichneten Geraden zu sehen sind.

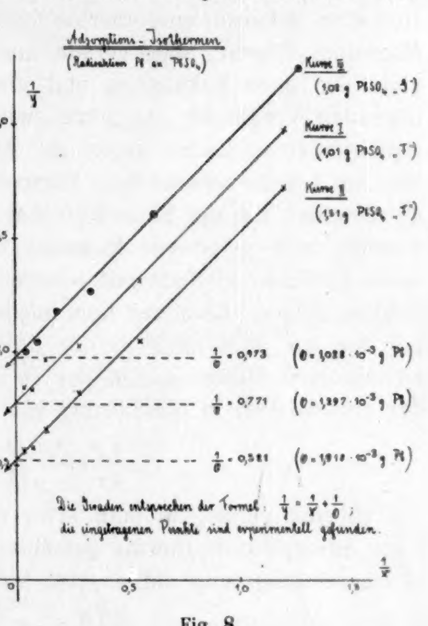


Fig. 8.

[1]) Von der sehr guten Konstanz von O kann man sich leicht nach der Formel

$$O = \frac{x \cdot y}{x}$$

überzeugen; z. B. findet man bei der 3. Versuchsreihe $O = 1{\cdot}03$, 1·02, 1·08, 1·01, 1·06, 1·06.

[2]) Auf diesen mathematischen Kunstgriff machte Herr Geheimrat Sommerfeld den einen von uns in der Diskussion nach einem am 14. Dezember 1921 im physik.-chem. Kolloquium in München gehaltenen Vortrag freundlichst aufmerksam.

Es ist selbstverständlich, dass unsere Adsorptionen sich nicht durch die gewöhnliche Adsorptionsisotherme wiedergeben lassen, vor allem deswegen nicht, weil sie zu einem Maximum der Adsorption führen; für sehr grosses x wird, da dann O neben x zu vernachlässigen ist,

$$y = \frac{O \cdot x}{x} = O,$$

d. h. die ganze Oberfläche besteht aus dem Adsorptiv[1]). Die Freundlichsche Adsorptionsisotherme kann theoretisch niemals zu einem Maximum führen, aber gerade aus diesem Grunde fügen sich auch viele der ganz bekannten und unstreitig zu den Adsorptionen gehörenden Vorgängen ihr nicht, wie sich durch eine Krümmung der logarithmierten Kurve gegen die Abszissenachse zu erkennen gibt[2]). Man hat bereits verschiedene Versuche gemacht, Adsorptionsisothermen aufzustellen, die der Tatsache eines Maximums der Adsorption gerecht werden, und es ist von Interesse darauf hinzuweisen, dass diese in ihren Ansätzen vielfach mit unserer Adsorptionsisotherme grosse Ähnlichkeit zeigen. Letzterer liegt folgende Differentialgleichung zugrunde, bei der wir jetzt auch in der üblichen Weise die Abhängigkeit der adsorbierten Menge y von der in Lösung gebliebenen z, nicht von der ursprünglich in die Lösung gebrachten Menge x, betrachten:

$$\frac{dy}{dz} = \frac{(O - y)^2}{y(2\,O - y)}.$$

Hiermit vergleiche man etwa den Ansatz, den Arrhenius[3]) für seine Adsorptionsisotherme gewählt hat (wir schreiben die Buchstaben in Übereinstimmung mit unserer Bezeichnungsweise):

$$\frac{dy}{dz} = K\frac{S - y}{y}.$$

Arrhenius erwähnt, dass die logarithmierte Form seiner Gleichung ($\log y$ als Ordinate, $\log z$ als Abszisse) keine Gerade gibt, sondern eine gegen die Abszissenachse gekrümmte Kurve, deren Neigungswinkel zwischen $y = 0$ und $y = S$ von $26^\circ\,34'$ bis 0° sinkt. Es ist bemerkenswert, dass auch unsere Adsorptionsisotherme, wenn wir in derselben Weise $\log y$ gegen $\log z$ auftragen, eine Kurve liefert (vgl.

---

[1]) Diese Grenzwerte der Adsorption sind in Fig. 7 eingezeichnet; man sieht, wie alle drei Kurven zu ihnen hinstreben.

[2]) Eine solche stärkere oder schwächere Krümmung ist bei sehr vielen Adsorptionsvorgängen vorhanden; dies wurde von Freundlich selber immer betont (siehe z. B. Kapillarchemie, Leipzig 1909, S. 65).

[3]) S. Arrhenius, Medd. Vetenskapsakad. Nobelinst. **2**, Nr. 7 (1911).

Fig. 9), deren Neigung genau zwischen denselben Grenzwerten liegt[1]. Man erkennt ferner unschwer, dass für kleine y die beiden Gleichungen bis auf die Konstante K identisch werden[2]; während aber die Formel von Arrhenius neben der Konstante S, der gesättigten Oberfläche, die aus den Versuchen erschlossen werden kann, noch diese zweite willkürlich zu wählende Konstante K enthält, ist das O in unserer Gleichung die einzige Konstante und hat als oberste Molekülschicht des Adsorbens obendrein eine durchsichtigere physikalische Bedeutung

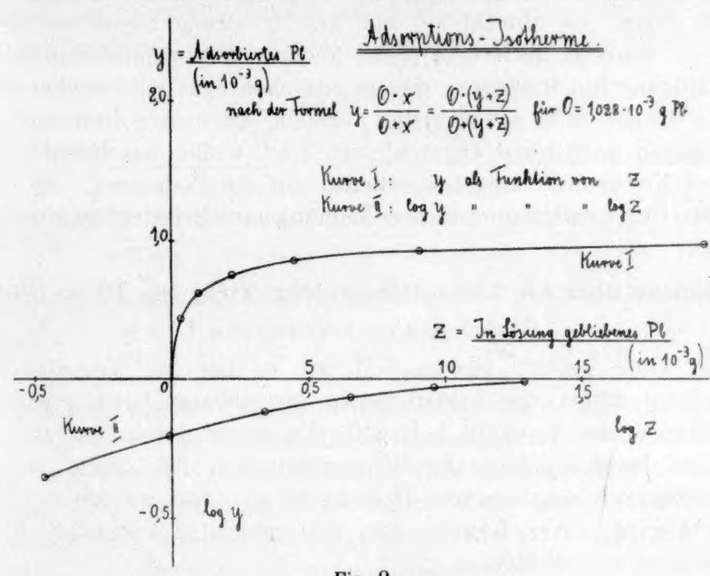


Fig. 9.

als S. Bei S bleibt es ungewiss, wie dick die gesättigte Schicht zu denken ist; G. C. Schmidt, der schon vor Arrhenius drei ähnliche Gleichungen aufgestellt hat, z. B.:

---

[1] Diese Krümmung der Kurve gegen die Abszissenachse ist nicht stärker, als sie bei vielen Adsorptionen von Nicht-Isotopen beobachtet worden ist, z. B. bei der Adsorption von löslicher Stärke an Bariumkarbonat; man vgl. die logarithmische Kurve in unserer Fig. 9 mit Fig. 4 bei R. Marc, Zeitschr. f. physik. Chemie **81**, 641, 659 (1913).

[2] $\frac{dy}{dz} = \frac{(O-y)^2}{y(2\,O-y)} = \frac{O-y}{2\,y + \frac{y^2}{O-y}}$, also bei kleinem y: $\frac{dy}{dz} = \frac{O-y}{2\,y}$, gegenüber der Formel von Arrhenius $\frac{dy}{dz} = K\frac{S-y}{y}$. Voraussetzung für die Vergleichbarkeit der beiden Formeln ist, dass das Volumen der Lösung konstant gehalten wird, da unsere Adsorptionsisotherme mit Mengen, die von Freundlich, Arrhenius u. a. aber mit Konzentrationen rechnet.

$$\frac{dy}{dz} = K(S - y) \text{ und kompliziertere,}$$

nimmt sogar ausdrücklich mehrfache adsorbierte Schichten übereinander an[1]).

Es ist wahrscheinlich, dass unsere Adsorptionsisotherme

$$y = \frac{Ox}{O + x}$$

sich nicht nur zur Darstellung des Vorganges der Adsorption eines Isotops eignet — obwohl sie nur hierfür streng abgeleitet werden kann —, sondern auch eine Reihe anderer Adsorptionsvorgänge, die zur Sättigung hin tendieren, mindestens ebensogut wiedergeben kann, wie die bisher dafür verwendeten Formeln. Da unsere diesbezüglichen Rechnungen noch nicht abgeschlossen sind, wollen wir darauf erst bei späterer Gelegenheit eingehen, ebenso auf die Bedeutung, die dieser formalen Übereinstimmung unserer Meinung nach beigelegt werden kann.

6. Versuche über das Adsorptionsgleichgewicht von *Pb* an $PbSO_4$.

Gleichgewichtsversuche I.

Es sollte geprüft werden, ob wir es bei der Verteilung des Isotops mit einem von beiden Seiten erreichbaren Gleichgewicht zu tun haben (siehe Abschnitt 2, S. 449). Es wurde darum zunächst versucht, ob durch Erhöhung der Bleikonzentration der Lösung nach bereits erfolgter Adsorption von *ThB* dieses zum Teil wieder in Lösung gebracht wird, um sich nach dem neu gebildeten Verhältnis $\text{Blei}_{\text{Lös.}}$ zu $\text{Blei}_{\text{Oberfl.}}$ zu verteilen.

Je 1·0056 g $PbSP_4$ „F" wurden in 25 ccm einer Bleilösung, die $3{\cdot}508 \cdot 10^{-3}$ g *Pb* gel. enthielt, geschüttelt (vgl. oben Tabelle 12, S. 463). Die weitere Behandlung war verschieden.

Versuch a	Versuch b
Nach 3 Minuten Schüttelzeit 5 Minuten zentrifugiert. Resultat: 27·8% *ThB* ads.	Nach 3 Minuten Schüttelzeit $3{\cdot}253 \cdot 10^{-3}$ g *Pb* zugesetzt in Form von festem Bleinitrat. Nach weiteren drei Minuten Schüttelzeit 5 Minuten zentrifugiert. Resultat: 18·7% *ThB* ads.

Da wir bei Versuch b im ganzen 6 Minuten geschüttelt haben, ist für die Schüttelzeit von 3 Minuten ein Betrag abzuziehen, der sich

[1]) G. C. Schmidt, Zeitschr. f. physik. Chemie 77, 641, 642 (1911).

aus den Adsorptionszeitkurven zu etwa 1% ergibt; statt 18·7% haben wir demnach zum Vergleich mit Versuch a nur 17·7% zu setzen.

Da ferner durch die Erhöhung der Bleikonzentration der Lösung bei Versuch b etwas Bleisulfat ausfallen musste, errechnet sich die gelöste Bleimenge nach dem Massenwirkungsgesetz[1]) zu $6{\cdot}66 \cdot 10^{-3}$ g *Pb* ($0{\cdot}101 \cdot 10^{-3}$ g *Pb* sind ausgefallen).

In ganz analoger Weise wurden zwei Versuche mit den gleichen Lösungskonzentrationen wie früher, aber mit je 1·5084 g $PbSO_4$ „F" angesetzt (vgl. ebenfalls Tabelle 12, S. 463).

Die Ergebnisse beider Versuchspaare finden sich in Tabelle 16.

Tabelle 16.
($6{\cdot}66 \cdot 10^{-3}$ g *Pb* gelöst.)

g Adsorbens	Für Irreversibilität berechnet		Für Reversibilität berechnet		gefunden	
	ThB ads. in %	*Pb* ads. in 10^{-3} g	*ThB* ads. in %	*Pb* ads. in 10^{-3} g	*ThB* ads. in %	*Pb* ads. in 10^{-3} g
1·0056	27·8	1·852	16·3	1·085	17·7	1·179
1·5084	34·9	2·325	22·4	1·489	24·2	1·612

Man sieht aus der Tabelle 16, dass die gefundenen Werte *ThB* ads. (bzw. *Pb* ads.) den für Reversibilität berechneten ausserordentlich naheliegen. Ein kleiner Teil ist allerdings nicht zurückgegangen. In Fig. 7 sind die für Irreversibilität berechneten Werte von Dreiecken eingerahmt, die für Reversibilität berechneten von Quadraten und die gefundenen von Kreisen; das nahe Zusammenfallen der beiden letztgenannten Werte ist hier deutlich zu sehen.

Gleichgewichtsversuche II.

Es sollte untersucht werden, ob auch bei Entnahme von *ThB* aus der geschüttelten Lösung und Zusatz der gleichen Menge inaktiver Lösung von derselben Bleikonzentration, sich durch Rückwanderung von *ThB* in die Lösung das für die neuen Verhältnisse geltende Gleichgewicht einstellt.

1·024 g $PbSO_4$ „G" in 25 ccm gesättigter Bleisulfatlösung wurden 3 Minuten geschüttelt, die Ampullen 5 Minuten zentrifugiert, zwei Ent-

[1]) Vgl. C. Hoitsema, Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 272, 275 (1896). Eine direkte Bestimmung der Bleikonzentration war nicht möglich, da nach den zwei Entnahmen für die radioaktiven Messungen nur mehr weniger als 15 ccm zur Verfügung standen.

nahmen zu je 5 ccm eingedampft, ihre Aktivitäten bestimmt, 10 ccm gesättigte Bleisulfatlösung (inaktiv) nachgegeben, noch 3 Minuten geschüttelt, 5 Minuten zentrifugiert, wieder zwei Entnahmen zu je 5 ccm eingedampft und die Aktivitäten bestimmt (siehe Tabelle 17).

Tabelle 17.

Aktivität der Vergleichslösung in 5 ccm: 0·08162.

Versuchs-Nr.	Schüttelzeit in Minuten	Aktivität der Versuchslösung in 5 ccm	Aktivität ads.	*Th B* ads. in %
1	3 6	0·03518 0·02649	0·04644	56·8
2	3 6	0·03569 0·02675	0·04593	56·3

Berechnung der Gleichgewichtsversuche II.

	Versuch 1	Versuch 2
Gesamtaktivität vor der Adsorption in 25 ccm	0·40810	0·40810
Nach 3 Minuten 2 mal je 5 ccm von der Aktivität 0·03518 bzw. 0·03569 entnommen; daher Gesamtaktivität entnommen	0·07037	0·07138
„Restaktivität“ in der Lösung und an der Oberfläche . .	0·33773	0·33672
Nach 3 Minuten waren adsorbiert von *Th B*	56·8%	56·3%
Nach 6 Minuten waren mehr zu erwarten (siehe Adsorptions-Zeitkurven, Fig. 6)	2·5%	2·5%
Also müssten nach 6 Minuten von der „Restaktivität“ adsorbiert sein	59·3%	58·8%
Entsprechend der Aktivität	0·2001	0·1988
Demnach wäre als Aktivität in der Lösung (nach 6 Minuten in 25 ccm) bei vollständiger Reversibilität zu erwarten die Differenz	**0·1376**	**0·1379**
Aktivität gefunden nach 6 Minuten in 25 ccm	**0·1325**	**0·1338**
Bei Irreversibilität (genauer gesagt: Erhaltenbleiben der Bedeckung der Oberfläche, wie sie nach 3 Minuten bestand) hätte man in der Lösung die nach Entnahme der 10 ccm verbleibende Aktivität finden müssen; also 3 mal 0·03518 bzw. 3 mal 0·03569 = ...	**0·1055**	**0·1051**

Auch hier ist demnach die Bedingung der Reversibilität fast vollständig erfüllt. Die nächsten beiden Versuche arbeiteten mit noch längeren Schütteldauern und brachten neue Bestätigungen.

Gleichgewichtsversuche III.

0·81 g $PbSO_4$ „H" (siehe Tabelle 9) in 25 ccm gesättigter Bleisulfatlösung wurden 20 Minuten geschüttelt, 5 Minuten zentrifugiert, drei Entnahmen zu je 5 ccm gemacht, davon zwei Entnahmen eingedampft und ihre Aktivitäten bestimmt, 15 ccm gesättigte Bleisulfatlösung (inaktiv) nachgegeben, noch 3 Minuten geschüttelt, 5 Minuten zentrifugiert, zwei Entnahmen zu je 5 ccm eingedampft und ihre Aktivität bestimmt (siehe Tabelle 18).

Tabelle 18.

Aktivität der Vergleichslösung in 5 ccm: 0·02689.

Versuchs-Nr.	Schüttelzeit in Minuten	Aktivität der Versuchslösung in 5 ccm	Aktivität ads.	*Th B* ads. in %
1	20 23	0·01297 0·00835	0·01392	51·7
2	20 23	0·01270 0·00840	0·01419	52·7

Dieser Versuch wurde in derselben Weise wie Gleichgewichtsversuch II berechnet. Als Aktivität in der Lösung (nach 23 Minuten in 25 ccm) war zu erwarten: 0·04609 für Versuch 1 und 0·04555 für Versuch 2. Gefunden wurde eine Aktivität von 0·04175 bzw. 0·04200.

Bei Irreversibilität hätte man in der Lösung die nach Entnahme der 15 ccm verbleibende Aktivität finden müssen, also:

2 mal 0·01297 = 0·02594 bzw. 2 mal 0·01270 = 0·02540.

Gleichgewichtsversuche IV.

0·862 g $PbSO_4$ „H" in 25 ccm gesättigter Bleisulfatlösung wurden wieder 20 Minuten geschüttelt, 5 Minuten zentrifugiert, 15 ccm entnommen, hiervon 2 mal je 5 ccm eingedampft und ihre Aktivität bestimmt, 15 ccm gesättigte Bleisulfatlösung (inaktiv) nachgegeben, diesmal noch 20 Minuten geschüttelt, 5 Minuten zentrifugiert, wieder zwei Entnahmen zu je 5 ccm eingedampft und ihre Aktivität gemessen. Zur Bestimmung der Adsorptionszunahme von 20 Minuten auf 40 Minuten Schüttelzeit wurden zwei Parallelversuche 40 Minuten geschüttelt (siehe Tabelle 19).

Die Zunahme der Adsorption von 20 auf 40 Minuten beträgt sonach im Mittel 4·2 %.

Dieser Versuch wurde in derselben Weise wie der Gleichgewichtsversuch II berechnet. Als Aktivität in der Lösung (nach 40 Minuten in 25 ccm) war bei vollständiger Reversibilität zu erwarten: 0·0778 für Versuch 1 und 0·0778 für Versuch 2. Gefunden wurde eine Aktivität von 0·0770 bzw. 0·0815.

Tabelle 19.

Aktivität der Vergleichslösung in 5 ccm: 0·04939.

Versuchs-Nr.	Schüttelzeit in Minuten	Aktivität der Versuchslösung in 5 ccm	Aktivität ads.	*Th B* ads. in %
1	20 40	0·02244 0·01539	0·02695	54·5
2	20 40	0·02201 0·01629	0·02738	55·4
3	40	0·02033	0·02906	58·7
4	40	0·01983	0·02956	59·7

Bei Irreversibilität hätte man finden müssen: 0·0449 bzw. 0·0440.

Die vorstehenden Zahlen beweisen, dass es sich bei sämtlichen von uns angestellten Adsorptionsversuchen mit Blei praktisch um Gleichgewichte handelt. In allen Fällen konnte die Adsorption reversibel geleitet werden, bis auf einen geringen irreversiblen Rest, der aber wahrscheinlich bei längerer Schütteldauer (vgl. Gleichgewichtsversuche IV) auch noch reversibel wird. Die gelegentlich geäusserte Ansicht, dass die Adsorption von Radioelementen an Kristallen aus prinzipiellen Gründen irreversibel sein müsse[1]), trifft demnach nicht zu. Das in unendlich langen Zeiten zu erwartende vollständige Eindringen des Radioelements in den Kristall spielt bei dem rasch verlaufenden Adsorptionsvorgang keine grössere Rolle, als bei vielen sonst untersuchten Adsorptionserscheinungen.

7. Mikroskopische Bestimmung der Grössenordnung der spezifischen Oberfläche.

Es war sehr erwünscht, die Werte der spezifischen Oberflächen, wie sie auf radioaktivem Wege sich ergeben hatten, durch ein unabhängiges Verfahren zu verifizieren. Die Betrachtung der Suspensionen

[1]) R. Zsigmondy, Kolloidchemie, 2. Aufl. (Leipzig 1918), S. 93; F. Sekera, Zeitschr. f. Kolloidchemie **27**, 145 (1920).

$PbSO_4$ „B“ und „C“ unter dem Mikroskop zeigte, dass die Kriställchen genügend gross und genügend gleichmässig waren, um eine Bestimmung der Durchschnittswerte für Länge und Breite zu ermöglichen (vgl. Fig. 3 und 4). Unter gewissen vereinfachenden Annahmen über die Kristallgestalt und aus der bekannten Dichte von $PbSO_4$ konnten wir dann aus der so im Mikroskop gefundenen geometrischen Oberfläche wieder auf die Zahl der an der Oberfläche liegenden Moleküle $PbSO_4$ schliessen.

Je ein Tropfen der $PbSO_4$ Suspension „B“ und „C“ wurde auf einen Objektträger gebracht und mit einem Deckgläschen überdeckt, das beiderseits auf zwei Deckgläschen ruhte, so dass die Schicht der Suspension gerade gleich der Stärke eines Deckgläschens war. Hierdurch sollte die Möglichkeit gegeben werden, dass die Teilchen in allen Lagen beobachtet und zur Messung gebracht werden konnten.

Vergrösserung des Mikroskopes: 1220.

Okularmikrometer: 1 Teilstrich = 0·66 μ.

Tabelle 20.

l = Länge der Teilchen, d = Durchmesser der Teilchen (in Teilstrichen des Okularmikrometers).

Suspension „B“						Suspension „C“					
l	d	l	d	l	d	l	d	l	d	l	d
56	10	102	8	35	5	34	5	25	2	20	2
45	6	147	7	71	5	70	4	12	2	25	2
62	5	130	7	100	3	40	3	10	2	30	3
110	8	130	7	105	3	52	5	38	5	28	4
60	7	130	7	100	3	38	3·5	48	3	25	3
38	5	32	6	58	5	75	3	30	4	30	3
45	6	66	6	37	5	75	2	35	5	30	3
98	14	40	6	120	8	40	2	35	5	95	5
110	2·5	45	2	120	9	35	3	75	2	35	5
65	6	45	2	150	5	22	2	13	1·5	20	2
37	5	45	2			38	2·5	10	1	15	2
75	5	30	3			45	3·5	10	1	15	2
80	7	30	3			45	4	28	2	10	1
65	7	30	3			43	5	40	3	30	4
34	7	140	5			45	4·5	40	3	15	2
44	6	140	5			45	4	21	2	10	1
35	5	150	5			40	3	15	3	25	4
60	2·5	50	6			55	4	10	2	60	5
25	4	100	4			30	4	40	3	30	3
145	7	46	6			42	3	15	2	30	3

Mittelwert: l = 74·3, d = 5·52. Mittelwert: l = 33·95, d = 3·03.

Der Berechnung der Oberfläche und des Inhaltes eines Teilchens in qcm ist die Annahme von geraden Prismen mit quadratischem Querschnitt zugrunde gelegt. Da $PbSO_4$ rhombisch kristallisiert, eine Habitusbestimmung bei der Kleinheit der Kristalle sich jedoch als undurchführbar erwies [1]), ergibt sich aus obiger Vereinfachung eine Fehlerquelle von 10—20%, und zwar kann die Oberfläche um so viel zu klein gefunden sein.

Es sei:

O = Oberfläche,
J = Rauminhalt,
T = Teilchen,

dann ist im Mittel:

		Suspension „B“	Suspension „C“
$O_{(1\,T)}$	=	$740{\cdot}6\ \mu^2$	$187{\cdot}2\ \mu^2$
$J_{(1\,T)}$	=	$650{\cdot}9\ \mu^3$	$89{\cdot}4\ \mu^3$

Vergleich der radioaktiv und mikroskopisch gefundenen spezifischen Oberflächen.

Zum Vergleich mit den radioaktiv für die spezifischen Oberflächen gefundenen Werten sind O und J in Molekülen auszudrücken. Unter Zugrundelegung des spezifischen Gewichts von $PbSO_4 = 6{\cdot}3$ und der Loschmidtschen Zahl $= 6{\cdot}09 \cdot 10^{23}$ ergibt sich der mittlere Abstand der Moleküle auf der Kante eines Bleisulfatwürfels zu

$$4{\cdot}275 \cdot 10^{-8}\ \mathrm{cm} = 4{\cdot}275 \cdot 10^{-4}\ \mu.$$

Also beansprucht ein Molekül $PbSO_4$ eine Fläche von:

$$1{\cdot}84 \cdot 10^{-7}\ \mu^2$$

und einen Raum von:

$$7{\cdot}9 \cdot 10^{-11}\ \mu^3.$$

Die Oberfläche eines Teilchens enthält demnach an Molekülen:

		Suspension „B“	Suspension „C“
$\frac{O_{(1\,T)}}{1{\cdot}84 \cdot 10^{-7}\ \mu^2}$	=	$4{\cdot}02 \cdot 10^9$	$1{\cdot}017 \cdot 10^9$

Das Volumen eines Teilchens enthält an Molekülen:

$\frac{J_{(1\,T)}}{7{\cdot}9 \cdot 10^{-11}\ \mu^3}$	=	$8{\cdot}23 \cdot 10^{12}$	$1{\cdot}132 \cdot 10^{12}$

---

[1]) Wir danken Herrn Prof. R. Gross (Hamburg) bestens für seine Bemühungen in dieser Richtung.

Für das Verhältnis der $PbSO_4$-Moleküle auf der Oberfläche zu den $PbSO_4$-Molekülen im Volumen eines Teilchens ergibt sich dann:

Suspension „B“	Suspension „C“
$4{\cdot}9 \cdot 10^{-4}$	$9{\cdot}0 \cdot 10^{-4}$

An *Pb* (in g) enthält daher die Oberfläche von 1 g $PbSO_4$:

	Suspension „B“	Suspension „C“
Mikroskopisch bestimmt	$3{\cdot}34 \cdot 10^{-4}$ g	$6{\cdot}13 \cdot 10^{-4}$ g
Radioaktiv bestimmt (siehe Tabelle 6 u. 10) . . .	$6{\cdot}4 \cdot 10^{-4}$ g	$10{\cdot}7 \cdot 10^{-4}$ g

Diese Übereinstimmung ist der Grössenordnung nach recht zufriedenstellend, zumal die mikroskopischen Werte keine grossen Ansprüche auf Genauigkeit machen können. Jedenfalls ist das auf mikroskopischem Wege gefundene Resultat als ein Minimalwert der Oberfläche anzusehen, da Spalten und Ritzen hier nicht in die Berechnung einbezogen werden können, während das radioaktive Verfahren die gesamte der Flüssigkeit während der angewendeten Schütteldauer zugängliche Oberfläche erfasst. Auch sind, wie erwähnt, die Annahmen über die Kristallgestalt so gewählt, dass sich die Oberfläche eher zu klein als zu gross ergeben muss.

Eine direkte mikroskopische Bestimmung ist natürlich nur bei sehr wenigen Pulvern mit einiger Genauigkeit ausführbar; das in vorliegender Arbeit geschilderte radioaktive Verfahren ist aber auch für so feine Pulver wie Bleichromat, vielleicht sogar für kolloide Suspensionen anwendbar und liefert vor allem viel zuverlässigere Werte. Es ist zunächst auf Salze beschränkt, von denen radioaktive Isotope zugänglich sind, doch dürfte es möglich sein, auch zur Oberflächenbestimmung anderer Salze einen Übergang zu finden. Hierüber soll später berichtet werden.

Über die Dicke der adsorbierten Schicht bei der Adsorption von Farbstoffen an Kristallen.

Von

Fritz Paneth und Walter Vorwerk.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 22. 4. 22.)

1. Wahl des Kristallpulvers und des Farbstoffes.

Schon vor längerer Zeit hat Marc[1]) Versuche über die Adsorption von Farbstoffen an verschiedenen Kristallpulvern wie $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$, $PbCO_3$ und ähnlichen ausgeführt und dabei festgestellt, dass die Adsorption nicht, wie nach der Isotherme $y = a \cdot x^b$ zu erwarten, mit steigender Konzentration immer weiter zunimmt, sondern bei einer gewissen Konzentration einen Maximalwert erreicht, der nicht mehr merklich überschritten werden kann. Ähnliches hatte schon vorher G. C. Schmidt bei der Adsorption von Essigsäure an Kohlepulver beobachtet, und eben diese Erscheinung hatte ihn sowie Arrhenius zur Aufstellung ihrer in der vorhergehenden Arbeit erwähnten geänderten Adsorptionsisothermen geführt. Die theoretische Auswertung der Tatsache der „gesättigten Oberflächen" war aber durch die Unkenntnis der Dicke der bei der Sättigung adsorbierten Schicht erschwert[2]); um die Schichtdicke zu berechnen, hätte man die Grösse der Oberfläche kennen müssen, diese blieb aber bei allen Versuchen, wie Marc selber betont, „vollständig unbekannt"[3]).

Nachdem wir ein Verfahren ausgearbeitet hatten, das die Bestimmung der Oberfläche gerade im Fall einiger der von Marc verwen-

[1]) R. Marc, Zeitschr. f. physik. Chemie **75**, 710 (1911).

[2]) Schmidt nahm sie ausdrücklich als mehrfach an, siehe die vorhergehende Arbeit.

[3]) R. Marc, loc. cit., S. 721.

deten Kristallpulver gestattete, konnten wir seine Versuche wieder aufnehmen mit dem weiteren Ziel, auch über die Dicke der adsorbierten Schicht bestimmte Aussagen zu machen. Wir gingen so vor, dass wir grössere Mengen eines Bleisulfatpulvers herstellten, auf radioaktivem Wege seine spezifische Oberfläche massen, und dann an diesem Pulver einen geeigneten Farbstoff bis zur Sättigung adsorbieren liessen.

Aus den Versuchen von Marc war zu erkennen, dass der Farbstoff Ponceau $2R$ gut von $PbSO_4$ adsorbiert wird und dabei ein Maximum der Adsorption erreicht. Wir haben uns ferner überzeugt, dass er nach genügender Reinigung in gesättigter Bleisulfatlösung optisch leer ist und sich auch Monate lang in diesem Zustand hält, also Komplikationen durch ein Kolloidwerden nicht zu befürchten sind. Beim Schütteln mit $PbSO_4$-Pulver geht ein gut messbarer Teil aus der Lösung an die Oberfläche des Pulvers, ohne dass sich, wie bei anderen von uns untersuchten Farbstoffen, der Farbton der Lösung in einer die Kolorimetrie störenden Weise ändern würde. Wir haben daher die Versuche zunächst mit Ponceau ausgeführt, wollen sie aber auch noch auf andere Farbstoffe ausdehnen.

Der unter dem Namen Ponceau $2R$ im Handel befindliche rote Farbstoff ist das Natriumsalz der (Dimethyl-2′-4′-benzolazo)-3-oxy-4-naphthalindisulfonsäure 2, 7 mit der Bruttoformel:

$$C_{18}H_{14}O_7N_2S_2Na_2$$

und der Konstitution:

OH SO_3Na

$—N=N—$

CH_3 CH_3 SO_3Na

Molekulargewicht: 480·34.

Für die späteren theoretischen Überlegungen brauchten wir auch die Kenntnis der Dichte des festen Ponceau und seiner Löslichkeit in gesättigter Bleisulfatlösung; erstere bestimmten wir — in Benzol — zu 1·6, letztere bei Zimmertemperatur zu 4·2 g in 100 ccm. Es sei gleich hier darauf aufmerksam gemacht, dass demnach auch die konzentrierteren Ponceaulösungen, bei denen die adsorbierende Oberfläche „gesättigt" war, von der Sättigungskonzentration des Ponceau in Wasser noch so weit entfernt waren, dass hier kein theoretischer Zusammenhang angenommen werden kann.

2. Die Adsorptionsversuche.

Je 1·724 g $PbSO_4$, Suspension „H“[1]) wurden mit 20 ccm gesättigter $PbSO_4$-Lösung in eine Schüttelampulle überführt, 10 Minuten zentrifugiert und dann 15 ccm klare Lösung abpipettiert. Also befanden sich je 1·724 g $PbSO_4$ „H“ in 5 ccm gesättigter Bleisulfatlösung.

10 in dieser Weise vorbereitete Ampullen wurden mit je 5 ccm von Ponceaulösungen (= Ponceau gelöst in gesättigter $PbSO_4$-Lösung) verschiedener Konzentration beschickt, so dass die Farbstoffkonzentration, mit der geschüttelt wurde, immer halb so stark war, wie die zugegebene Ponceaulösung. Die 10 ccm der Versuchslösungen enthielten die in Tabelle 1 aufgeführten Mengen Ponceau[2]).

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Ponceau gelöst in 10 ccm (in 10^{-4} g)	5 ccm d. Versuchslös. verdünnt auf ccm
1	60	960
2, 3, 4	30	480
5	15	240
6, 7, 8	7·5	120
9	3·75	60
10	1·875	30

Die Ampullen wurden nun 15 Minuten geschüttelt, 10 Minuten zentrifugiert, und je 5 ccm der Versuchslösungen für den kolorimetrischen Vergleich ihrer Konzentrationen mit der Anfangskonzentration so verdünnt (siehe Spalte 3, Tabelle 1), dass alle Lösungen dieselbe Konzentration gehabt hätten, falls keine Adsorption stattgefunden hätte. Die Vergleichslösung wurde so hergestellt, dass 5 ccm einer Ponceaulösung von der Anfangskonzentration von Versuch 1 ebenfalls auf 960 ccm aufgefüllt wurden.

Kolorimetrie.

Für die Messungen stand uns ein Kolorimeter von der Firma A. Krüss-Hamburg zur Verfügung. Der Apparat bestand aus zwei Messzylindern zur Aufnahme der zu vergleichenden Lösungen und einem einfachen Prismenaufsatz mit einer scharfen, fast unsichtbaren Trennungslinie der beiden grossen Gesichtsfelder.

---

1) Siehe die vorangehende Arbeit, Abschnitt 3 b.

2) Vgl. R. Marc, loc. cit.

Gemessen wurde zwischen 11 Uhr und 3 Uhr Mittags gegen den gleichmässig bedeckten Südhimmel.

Bei Versuch 1—8 wurden die Versuchslösungen in dem einen Messzylinder auf die Höhe 100 aufgefüllt und die Vergleichslösung in dem anderen Messzylinder bis zur Gleichheit von Farbe und Helligkeit auf die Höhe *h* abgelassen. Die Differenz $100 - h$ ergibt so direkt den Prozentsatz der adsorbierten Farbstoffmenge.

Tabelle 2.

Die mit * bezeichneten sind Gleichgewichtsversuche (siehe weiter unten).

Versuch Nr.	Höhe der Vergleichslösung *h*	*h* im Mittel	$(100 - h)$ = % Farbstoff adsorbiert
	Versuchslösung eingestellt auf Höhe 100:		
1	—94—94—93—94—94·5—	94	6
2	—89—88—87—89—88—89—	88·5	11·5 }
3	—87—88—88—88—87—	87·5	12·5 } 12
4	—86—87—87—87—	87	13 }
5	—75—76—76—77—77—75—75—75—76—76—	76	24
6	—60—62—61—60—60—61—61—62—	61	39 }
7*	—61—61—60—61—60—60—60—	60·4	39·6 } 39
8*	—60—60—61—60—60—	60·2	39·8 }
	Versuchslösung eingestellt auf Höhe 50; Vergleichslösung auf halbe Konzentration verdünnt:		
9	—46—46—46—46—46—	46	54
	Versuchslösung eingestellt auf Höhe 25; Vergleichslösung auf halbe Konzentration verdünnt:		
10	—17—17—16·5—17—		
	Umgerechnet auf Höhe der Versuchslösung 50:		
	—34—34—33—34—	34	66

Wie die einzelnen Messungen in Tabelle 2 zeigen, scheinen die Messfehler $\pm 1{\cdot}5\%$ nicht zu überschreiten; auch die Parallelversuche stimmen befriedigend überein.

Aus der Tabelle 3 und aus Fig. 1 sieht man deutlich, dass schon bei einer Anfangskonzentration des Ponceau von $15 \cdot 10^{-4}$ g in 10 ccm das Maximum der Adsorption praktisch erreicht ist.

Um festzustellen, ob es sich bei den angestellten Versuchen um Adsorptionsgleichgewichte handelte, wurden die in Tabelle 2 mit einem * bezeichneten Versuche 7 und 8 in folgender Weise weiter geführt.

Tabelle 3.

Änderung der adsorbierten Menge mit der Konzentration.

Ponceau gelöst (in 10^{-4} g) vor der Adsorption	Ponceau adsorbiert in % (Prozentkurve)	Ponceau adsorbiert in 10^{-4} g (Mengenkurve)	Ponceau gelöst (in 10^{-4} g) nach der Adsorption
60	6	3·6	56·4
30	12	3·6	26·4
15	24	3·6	11·4
7·5	39	2·93	4·57
3·75	54	2·03	1·72
1·875	66	1·238	0·637

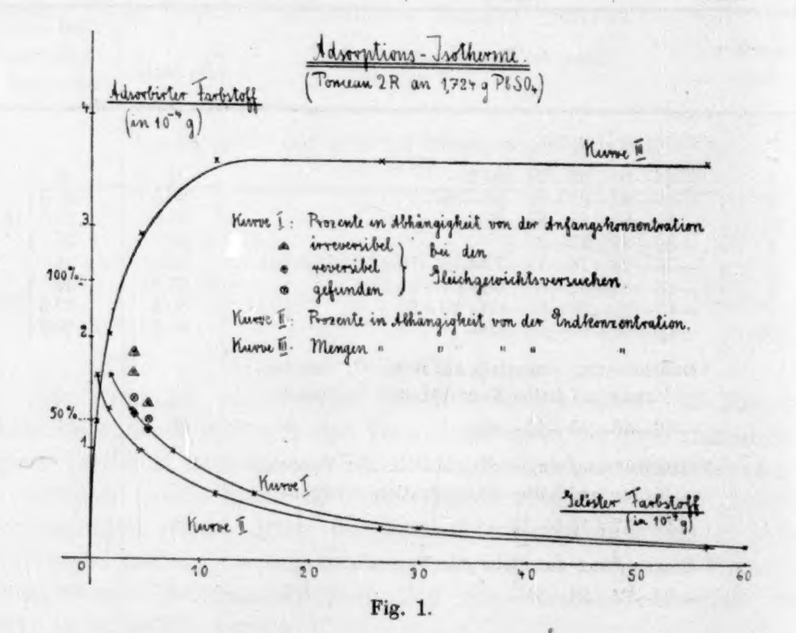


Fig. 1.

Nachdem aus den zentrifugierten Ampullen je 5 ccm Lösung zur Bestimmung der Farbstoffkonzentration entnommen waren („Entnahme A“), wurden je 5 ccm farbstofffreie gesättigte Bleisulfatlösung nachgegeben; die so verdünnten Lösungen wurden weitere 15 Minuten geschüttelt und 10 Minuten zentrifugiert, sodann abermals je 5 ccm entnommen („Entnahme B“) und auf ihre Konzentration geprüft. Jetzt wurden zum zweitenmal je 5 ccm gesättigter Bleisulfatlösung (farblos) nachgegeben, wieder 15 Minuten geschüttelt und 10 Minuten zentrifugiert, und zum Schluss als „Entnahme C“ wieder je 5 ccm auf ihre Konzentration untersucht.

Berechnung der Gleichgewichtsversuche.

„Entnahme A“ ergab eine Adsorption von rund 39% der Anfangskonzentration (siehe Tabelle 2).

Anfangskonzentration	$7{\cdot}5 \cdot 10^{-4}$ g	Ponceau in 10 ccm
Nach 15 Minuten 39% adsorbiert . . .	$2{\cdot}925 \cdot 10^{-4}$ g	
Daher noch Farbstoff gelöst in 10 ccm. .	$4{\cdot}575 \cdot 10^{-4}$ g	
In 5 ccm entnommen („Entnahme A“) . .	$2{\cdot}2875 \cdot 10^{-4}$ g	
Verbleibt noch Farbstoff gelöst	$2{\cdot}2875 \cdot 10^{-4}$ g	
Dazu Farbstoff adsorbiert.	$2{\cdot}925 \cdot 10^{-4}$ g	
Noch vorhandene Menge (gelöst plus ads.) = Anfangskonzentration minus „Entn. A“	$5{\cdot}2125 \cdot 10^{-4}$ g	

Bei Irreversibilität wäre demnach zu erwarten, dass von den im ganzen vorhandenen $5{\cdot}21 \cdot 10^{-4}$ g adsorbiert bleiben: $2{\cdot}93 \cdot 10^{-4}$ g

= 56·2% Farbstoff adsorbiert.

Bei Reversibilität (abgelesen aus der Prozentkurve I für die Anfangskonzentration bei $5{\cdot}21 \cdot 10^{-4}$ g):

= 47·5% Farbstoff adsorbiert[1]).

Die 5 ccm der „Entnahme B“ wurden vor der Kolorimetrie so verdünnt, dass sie ohne Adsorption die gleiche Farbstoffkonzentration besessen hätten, wie die Vergleichslösung für die „Entnahme A“. Es waren $5{\cdot}21 \cdot 10^{-4}$ g Farbstoff noch zu Beginn des zweiten Versuches vorhanden. Demnach hätten ohne Adsorption in 5 ccm („Entnahme B“) noch die Hälfte, also $2{\cdot}605 \cdot 10^{-4}$ g vorhanden sein müssen. In der Vergleichslösung befanden sich aber $3{\cdot}75 \cdot 10^{-4}$ g Ponceau in 120 ccm. „Entnahme B“ war also zu verdünnen auf $\frac{2{\cdot}605}{3{\cdot}75} \cdot 120 = 83{\cdot}3$ ccm, um ohne Adsorption die Konzentration der Vergleichslösung zu besitzen.

Resultat der Kolorimetrie:

Entnahme B von Versuch 7 ergab: 50·5% ads.
„ B „ „ 8 „ : 50·5% ads.

also im Mittel:

50·5% Farbstoff adsorbiert,

während wir oben für den Fall der Irreversibilität 56·2%, für den der Reservibilität 47·5% Farbstoff adsorbiert berechnet haben. Schon bei diesem Versuch zeigte sich demnach deutlich eine bessere Über-

---

[1]) Vgl. Fig. 1, auf der die für die Gleichgewichtsversuche berechneten und gefundenen Werte eingetragen sind.

einstimmung mit der Annahme der Reversibilität; noch klarer ergab sich dies bei der Fortführung („Entnahme C"), für die wir den Gang der Rechnung nicht wiederholen, sondern nur die erhaltenen Werte angeben wollen.

Bei Irreversibilität gegenüber dem ersten Adsorptionswert („A") wäre zu erwarten gewesen eine Adsorption von 74·6%[1]), dagegen bei Reversibilität nur 53·75%. Kolorimetrisch wurde gefunden eine Adsorption von 58% (bei Versuch 7 und 8). Man sieht also, dass die Hauptmenge des Farbstoffes zweifellos reversibel adsorbiert ist, wenn auch ein kleiner Teil innerhalb der angewendeten Schüttelzeit nicht wieder in Lösung gegangen ist (vgl. Abschnitt 6 in der vorangehenden Arbeit). Wir haben es hier demnach mit echten Adsorptionsgleichgewichten zu tun.

3. Berechnung der Dicke der im Maximum adsorbierten Schicht.

Der Berechnung sind folgende Daten zugrunde gelegt:

Pb Atomgewicht	207·2
$PbSO_4$ Molekulargewicht	303·3
$PbSO_4$ spez. Gewicht	6·3
$PbSO_4$ „H" spez. Oberfläche	$9{\cdot}76 \cdot 10^{-4}$ g *Pb*[2])
Ponceau Molekulargewicht.	480·34
„ spez. Gewicht	1·6
„ ads. an 1·724 g $PbSO_4$ „H" (bei gesättigter Oberfläche) . . .	$3{\cdot}6 \cdot 10^{-4}$ g Ponceau[3])
Loschmidtsche Zahl	$6{\cdot}09 \cdot 10^{23}$ Moleküle im Mol.

Auf der Oberfläche der zu jedem einzelnen Adsorptionsversuch angewendeten 1·724 g $PbSO_4$ „H" befanden sich also

$$16{\cdot}83 \cdot 10^{-4} \text{ g } Pb$$

$$\text{bzw. } 4{\cdot}95 \cdot 10^{18} \text{ Moleküle } PbSO_4.$$

In Quadratzentimeter beträgt diese Oberfläche: Fläche eines Moleküles (aus dem spez. Gewicht berechnet, siehe Abschnitt 7 der vorhergehenden Arbeit)

$$1{\cdot}84 \cdot 10^{-15} \text{ qcm},$$

multipliziert mit der Zahl der Moleküle $4{\cdot}95 \cdot 10^{18}$

$$= 9{\cdot}1 \cdot 10^{3} \text{ qcm}.$$

[1]) Bei Irreversibilität nur gegenüber dem zweiten Adsorptionswert („B") immerhin noch 67·1%. Beide Werte sind in Fig. 1 eingetragen.

[2]) Siehe Tabelle 10 der vorangehenden Arbeit.

[3]) Siehe Tabelle 3 dieser Arbeit.

Bei der Sättigung waren von Ponceau adsorbiert:

$$3{\cdot}6 \cdot 10^{-4}\ \text{g}$$

$$\text{bzw. } 4{\cdot}56 \cdot 10^{17}\ \text{Moleküle.}$$

Einem Molekül Ponceau steht demnach eine Fläche von:

$$1{\cdot}994 \cdot 10^{-14}\ \text{qcm}$$

zur Verfügung. Diese Fläche ist 10·84 mal so gross wie die von einem Molekül $PbSO_4$ eingenommene Fläche. Auf rund 11 Moleküle $PbSO_4$ der Oberfläche kommt demnach 1 Molekül Ponceau zu liegen.

Schon nach dem geringen spez. Gewicht des festen Ponceau ist anzunehmen, dass die Moleküle nicht so dicht gelagert sein können wie im Bleisulfat. Unter Annahme würfelförmiger Moleküle ergibt sich die von einem Molekül Ponceau eingenommene Fläche zu:

$$6{\cdot}24 \cdot 10^{-15}\ \text{qcm},$$

was einer Bedeckung der adsorbierenden Schicht des $PbSO_4$ „H“ von

$$\mathbf{31{\cdot}3\,\%}$$

entsprechen würde. Nimmt man jedoch als Form des Ponceaumoleküles statt des Würfels ein Parallelepiped an, dessen Grundfläche

$$3\ \text{mal}\ 6{\cdot}24 \cdot 10^{-15}\ \text{qcm}$$

ist, dessen Höhe nur

$$\tfrac{1}{3}\ \text{mal}\ \sqrt{6{\cdot}24 \cdot 10^{-15}}\ \text{cm}$$

ist, dann kann ein so gestaltetes Molekül dasselbe spez. Gewicht haben, wie Ponceau im festen Zustand, und trotzdem die Oberfläche vollständig bedecken. Eine derartige Gestalt kann bei der chemischen Konstitution des Ponceaumoleküles als nicht unwahrscheinlich bezeichnet werden.

Das bei Ponceau gefundene Resultat spricht also durchaus zugunsten jener Theorien der Adsorption, welche annehmen, dass höchstens eine einfache Molekülschicht adsorbiert werden kann. Es ist dies unseres Wissens der erste Fall, wo bei einem pulverförmigen Adsorbens und bei Adsorption aus Lösungen dieser Beweis erbracht werden konnte. An glatten Flächen wie Glas, Glimmer und Platin hat Langmuir[1]) gezeigt, dass höchstens eine monomolekulare Adsorptionsschicht eines Gases sich bildet. Ebenso fand er, dass bei der Ausbreitung von Ölen auf Wasser zunächst eine monomolekulare Schicht entsteht[2]), und er konnte diese experimentellen Ergebnisse durch

---

[1]) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **40**, 1361 (1918).

[2]) J. Langmuir, Journ. Amer. Chem. Soc. **39**, 1848 (1917); siehe auch H. Labrouste, Ann. d. Physik (9), **14**, 164 (1920).

sehr interessante theoretische Vorstellungen stützen, auf die hier nur hingewiesen sei. Etwas andere Resultate haben indessen die Versuche von Euler[1]) über die Adsorption von Elektrolyten an Metallpulvern und Metallplatten geliefert; Euler beobachtete eine mehrfache Schicht, doch sind bei seinen Versuchen verschiedene Komplikationen, z. B. durch eine allmähliche Auflockerung (Schwammigwerden) der Metalloberfläche denkbar, so dass seine wichtigen Ergebnisse vielleicht nicht unmittelbar mit denen von Langmuir und uns verglichen werden können. Schliesslich sei hier auf eine kürzlich erschienene Methode hingewiesen, die Oberfläche von Glaspulver zu messen[2]), die die Frage nach der Dicke einer Adsorptionsschicht an Glas auch der Prüfung zugänglich machen wird, doch liegen darüber noch keine Angaben vor[3]).

Wir beabsichtigen die Versuche über die maximale Adsorption an Kristallpulvern fortzusetzen in der Erwartung, dass sich bestimmte Zusammenhänge mit der Molekülgrösse des Adsorptivs ergeben werden. Diese und die weitere Frage, inwiefern die chemische Konstitution des Farbstoffes — im Fall des Ponceau etwa der Besitz der SO_4-Gruppen, die sich an Pb-Atome der Oberfläche anlagern können — für den Mechanismus der Adsorption von Bedeutung ist, soll erst bei Vorliegen eines grösseren Materials diskutiert werden.

---

[1]) H. v. Euler, Zeitschr. f. Elektrochemie **28**, 2 (1922).

[2]) H. Wolff, Zeitschr. f. angew. Chemie **35**, 138 (1922).

[3]) In der Literatur findet sich zwar eine Messung über ein erreichtes Maximum bei der Adsorption von $CuSO_4$ an Glaspulver [G. v. Elissafoff, Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 352, 355 (1915)], doch ist eine Kombination der Zahlen von Elissafoff mit denen von Wolff wegen der Unkenntnis, ob es sich um Pulver von annähernd gleicher Feinheit handelte, nicht möglich.

Der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion und seine physikalisch-chemischen Grundlagen. II.

Die Reaktion Permanganat-Ameisensäure in neutraler Lösung.

Von

Josef Holluta und Nikolaus Weiser.

(Aus dem physikalisch-chemischen Institut der deutschen technischen Hochschule in Brünn.)

(Eingegangen am 20. 4. 22.)

In einer früheren Arbeit hat der eine von uns[1]) den Verlauf der Permanganatreduktion durch Ameisensäure in schwach saurer Lösung untersucht und denselben durch nachstehendes Schema beschrieben:

1. $2\,(MnO_4' + HCO_2' = MnO_4''' + H^{\cdot} + CO_2)$ messbar langsam
2. $2\,MnO_4''' + 8\,H^{\cdot} + 5\,HCO_2' = MnO_4' + Mn(HCO_2)_5'' + 4\,H_2O$ momentan
3. $Mn(HCO_2)_5'' \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 5\,HCO_2'$ . . . . . Gleichgewicht
4. $2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCO_2' = 2\,Mn^{\cdot\cdot} + CO_2 + H^{\cdot}$ . . . . rascher als 1
5. $2\,(2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O = Mn^{\cdot\cdot} + Mn(OH)_4 + 4\,H^{\cdot})$ unmessb. rasch
6. $MnO_4' + 4\,Mn^{\cdot\cdot} + 8\,H^{\cdot} = 5\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O$ . . . . unmessbar rasch
7. $2\,(Mn(OH)_4 + 4\,H^{\cdot} \rightleftarrows Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,H_2O)$ . . . . . . Gleichgewicht
8. $2\,(Mn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + HCO_2' = Mn^{\cdot\cdot} + H^{\cdot} + CO_2)$ . . . . sehr langsam.

Die Reaktion ist unter diesen Bedingungen durch zwei messbar langsame Phasen charakterisiert. In der ersten Phase, deren Geschwindigkeitsgesetz durch die Teilreaktion 1. bestimmt wird, wird Permanganat bis zu Mangansuperoxydhydrat reduziert. In der zweiten Phase, deren geschwindigkeitsbestimmende Reaktion in schwach saurer Lösung nur sehr langsam abläuft, wird Mangansuperoxydhydrat zu

---

[1]) J. Holluta, Zeitschr. f. physik. Chemie **101**, 34 (1922).

Manganoion reduziert. Da die Reaktionen der zweiten Phase noch vor Beendigung der ersten einsetzen, da ferner in der Oxydationswirkung des intermediär entstehenden Manganiions auf Ameisensäure, sowie in der zum grössten Teil sekundären Bildung von Mangansuperoxydhydrat die Ursache zahlreicher Störungen gegeben ist, konnten keinerlei konstante Geschwindigkeitskoeffizienten erhalten werden. Da in neutraler Lösung eine Hauptursache dieser Störungen, nämlich die Anwesenheit von Wasserstoffionen fehlt, so war zu erwarten, dass in diesem Falle die geschwindigkeitsbestimmende Teilreaktion leichter und deutlicher erkennbar wird.

Skrabal und Preiss[1]) haben zwei Versuche über den Reaktionsverlauf in neutraler Lösung angestellt, die Versuche Nr. 30 und 31 in der eben zitierten Arbeit. Speziell im erstgenannten Versuch fällt das ganz aussergewöhnlich starke Sinken der dort berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten auf, während im zweitgenannten Versuch Konstante erster Ordnung statt zweiter Ordnung berechnet wurden. Die beiden genannten Autoren, denen es in erster Linie bei diesen Versuchen auf die Feststellung einer eventuell vorhandenen Anfangsbeschleunigung der Reaktion ankam, hatten übersehen, dass für die Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten von jedem a- bzw. $(a - x)$-Wert der Oxydationswert des Mangansuperoxydhydrates, welches unter diesen Bedingungen das Endprodukt der Reaktion darstellt, abzuziehen ist, wenn die Menge des noch vorhandenen Permanganats und die der anderen höheren Oxydationsstufen des Mangans jodometrisch in saurer Lösung bestimmt wird. Wird dies beachtet und die in der bereits erwähnten Arbeit des einen von uns angegebene Rechnungsweise angewendet, welche in unserem Falle allein richtige Werte liefern kann, so erhält man die in Tabelle 1 angegebenen Konstanten, die nur einen bedeutend geringeren Gang zeigen als die von Skrabal und Preiss berechneten. Beachtet man die Ungenauigkeit, die in den letzten Werten der Geschwindigkeitskoeffizienten infolge der nur mehr Hundertel Kubikzentimeter betragenden Differenz zwischen zwei Ablesungen an der Bürette und infolge der inzwischen eingetretenen Niederschlagsausscheidung im Reaktionsgemisch liegt, so sind die hier auch bei den korrigierten Werten auftretenden Differenzen leicht erklärlich. Die bei diesen Versuchen angewandten Anfangskonzentrationen waren: 1 Mol MnO'_4 und 10 Mole HCO'_2 in 320 l beim Versuch 30, 1 Mol MnO'_4 und 2·5 Mole HCO'_2 beim Versuch 31.

---

[1]) Skrabal und Preiss, Monatsh. f. Chemie **27**, 530, 531 (1906).

Tabelle 1.

Versuch 30		Versuch 31		
$10^4 \cdot k_1$ bei Skrabal	k_1-Wert richtig gerechnet	$10^4 \cdot k_1$ bei Skrabal	k_1 richtig gerechnet	richtige k_2-Werte
2196	0·38	155	0·027	12·1
2040	0·39	166	0·028	12·5
1309	0·39	168	0.029	13·0
306	0·46	144	0·026	13·1
8·0	0·12	126	0·026	13·9
0·6	0·03	50	0·017	14·2

Um festzustellen, welche Änderungen der Reaktionsmechanismus der Permanganatreduktion bei Anwesenheit nur sehr geringer Wasserstoffionenkonzentrationen und bei Annäherung an die Neutralität erfährt, haben wir eine Reihe von Versuchen durchgeführt, bei welchen die an und für sich bereits sehr geringe Wasserstoffionenkonzentration durch einen von Versuch zu Versuch immer mehr ansteigenden Zusatz von sehr verdünnter Kalilauge immer weiter verringert wurde. Das Reaktionsgemisch enthielt in allen Fällen 0·001 Mol MnO'_4 und 0·0025 Mol HCO'_2 im Liter. Die Reaktionstemperatur war 15·2°. Durch Auswahl derart geringer Anfangskonzentrationen war es möglich, die bei Versuchsbeginn vorhandene Menge Wasserstoffionen sehr weitgehend herabzusetzen, ohne befürchten zu müssen, dass durch Neutralisation der Ameisensäure entstehendes Neutralsalz Störungen hervorruft. Auch treten unter den gewählten Verhältnissen die Anfangsstörungen, wie schon in der ersten Abhandlung näher ausgeführt wurde, am deutlichsten hervor. Um Raum zu sparen, haben wir die Resultate aller dieser Versuche in der Tabelle 2 zusammengefasst. Die Durchführung dieser Versuche geschah wie bereits in der ersten Arbeit näher beschrieben wurde.

Die Versuche zeigen bis zu einer Wasserstoffionenkonzentration von 0·001 Mole pro Liter deutlich noch alle jene störenden Nebeneinflüsse, wie sie in der ersten Abhandlung näher beschrieben wurden. Dies gilt insbesondere von der in jedem Falle deutlich ausgeprägten Anfangsbeschleunigung. In den weiteren drei Versuchen werden die Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten gegen Ende der Reaktion immer mehr konstant, je weiter die Wasserstoffionenkonzentration sinkt. Diese Erscheinung ist auf den Verbrauch der geringen Menge vorhandener Wasserstoffionen am Reaktionsbeginn zurückzuführen und verläuft die weitere Reduktion des Permanganats in diesen Fällen, im zweiten Teil der Reaktion bereits in neutraler Lösung. Die Anfangs-

Tabelle 2.

Min.	K_2' bei einer Wasserstoffionenkonzentration von Molen im Liter					
	0·002	0·0015	0·0010	0·0005	0·00025	0·0000
1	—	26·9	34·9	50·5	36·4	25·9
2	20·4	30·2	40·5	50·2	35·3	28·7
3	21·8	31·1	42·9	46·6	33·6	31·0
5	24·0	33·3	46·1	40·5	32·8	30·7
7	25·2	35·4	48·7	38·1	31·8	30·7
10	25·9	38·3	45·0	35·9	31·8	30·8
15	28·7	43·2	41·2	34·4	31·8	31·0
20	—	43·7	39·1	33·9	—	31·0
25	34·8	42·1	37·4	33·5	31·5	30·3
30	37·5	41·0	36·8	33·3	31·4	30·3
40	42·5	39·3	36·1	32·6	31·2	30·7
50	—	38·4	34·9	32·4	31·5	30·7
60	43·2	37·6	34·9	32·3	31·3	30·8
80	43·5	36·5	38·8	29·0	31·6	29·8
100	45·5	37·2	35·2	31·1	30·9	30·0
120	51·0	37·8	35·6	32·8	(14·2)	32·2

beschleunigungen, die auch noch hier zu beobachten sind, zeigen nicht mehr den ausgeprägten Charakter einer autokatalytischen Störung durch das Reaktionsendprodukt.

Die absoluten Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten, die bis zum Versuch 4 stets zunehmen, zeigen von da an bereits eine geringe sinkende Tendenz, ein Zeichen dafür, dass die Verminderung der Wasserstoffionenkonzentration nun die Dissoziationsverhältnisse des Formiates nicht mehr zu ändern vermag. In gleichem Masse tritt auch, wie sich durch Beobachtung des Farbenwechsels im Laufe der Reaktion feststellen lässt, die intermediäre Bildung von Manganikomplexen im Laufe der Reaktion zurück. Da alle vorstehenden Versuche bis über einen Umsatz von etwa 90% durchgeführt wurden, so lässt sich aus der Konstanz der Geschwindigkeitskoeffizienten schliessen, dass die gemessene Reaktion zweiter Ordnung verläuft.

Dies bestätigen auch zwei zur Feststellung der Reaktionsordnung nach van 't Hoff unternommene Versuche, die die Werte **1·92** und **2·08**, im Mittel daher für die Reaktionsordnung den Wert **2·00** ergaben. Ebenso bleiben die Geschwindigkeitskoeffizienten zweiter Ordnung, wie die folgenden vier Versuche ergeben, auch bei Änderung der Anfangskonzentration eines oder beider Reaktionsteilnehmer definitionsgemäss konstant.

Durch diese Versuche erscheint es einwandfrei festgestellt, dass in der gemessenen Reaktion ein Molekül Permanganat mit einem Molekül Formiat sich umsetzt.

Tabelle 3.

$0{\cdot}001\,MnO_4'.\ t = 17^o.\ 0{\cdot}0015\,HCO_2'.$

ϑ	x	k_2
1	0·92	34·1
2	1·84	35·2
3	2·63	34·7
4	3·40	34·7
5	4·18	35·2
6	4·82	34·8
8	6·04	34·4
10	7·21	34·8
12	8·18	34·5
15	9·53	34·6
20	11·41	34·6
25	12·84	34·2
30	14·12	34·2
40	16·06	33·8
60	18·72	34·0
81	20·40	33·6
120	22·32	33·3

Mittelwert: 34·4

Tabelle 4.

$0{\cdot}001\,MnO_4'.\ t = 17{\cdot}1^o.\ 0{\cdot}0030\,HCO_2'.$

ϑ	x	k_2
1	1·98	37·5
2	3·72	37·1
3	5·22	36·2
4	6·62	36·0
5	7·85	35·8
6	9·02	36·7
8	11·08	35·6
10	12·88	35·7
12	14·34	35·4
15	16·24	35·1
20	18·83	35·6
25	20·69	35·6
30	22·11	35·6
40	24·04	35·3
60	26·33	37·6
80	27·17	37·0

Mittelwert: 36·1

Tabelle 5.

$0{\cdot}002\,MnO_4'.\ t = 17{\cdot}3^o.\ 0{\cdot}0015\,HCO_2'.$

ϑ	x	k_2
1	0·82	(18·3)
2	1·78	34·2
3	2·53	34·0
4	3·19	33·7
5·2	3·91	32·4
6·1	4·48	33·9
8	5·56	34·6
10	6·37	33·9
13	7·53	34·2
15	8·28	35·6
20	9·36	33·4
25	10·36	33·7
30	11·09	33·6
40	12·00	32·3
50	12·72	32·5
80·5	13·49	(27·0)
200	13·93	(52·2)

Mittelwert: 33·7

Tabelle 6.

$0{\cdot}002\,MnO_4'.\ t = 17^o.\ 0{\cdot}003\,HCO_2'.$

ϑ	x	k_2
1	1·44	(26·6)
2	3·10	30·4
3	4·78	33·5
4	6·17	34·5
5	7·22	33·9
6	8·30	34·3
8	10·05	34·0
12	12·89	34·3
15	14·38	33·9
20	16·30	33·5
25	17·60	33·3
30	19·05	33·5
40	20·51	32·1
50	21·81	32·6
60	22·51	31·3

Mittelwert: 33·5

Da wie früher in schwach saurer Lösung auch in neutraler Lösung keine Anzeichen für die Bildung eines Primäroxydes der Ameisensäure gefunden werden konnten, ist auch hier die Annahme eines stufenweisen Reaktionsverlaufes unter primärer Bildung von Manganit-

manganat begründet. Die gemessene Reaktion lässt sich daher durch die Gleichung:

$$2(MnO_4' + HCO_2' + H_2O = MnO_4''' + CO_3'' + 3H^{\cdot}) \quad (1)$$

beschreiben.

Während in schwach saurer Lösung die Annahme einer Teilreaktion:

$$2MnO_4''' + HCO_2' + 7H^{\cdot} = 2Mn(OH)_4 + CO_2 \quad (2)$$

sich nicht als notwendig erwies, ist bei den in den oben angeführten Versuchen in Betracht kommenden äusserst geringen Wasserstoffionenkonzentrationen und in neutraler Lösung der Verlauf einer unmessbar raschen Teilreaktion:

$$2MnO_4''' + HCO_2' + 6H^{\cdot} + 6H_2O = 2Mn(OH)_4 + HCO_3' \quad (3)$$

wahrscheinlich, da die Manganiionen hier nur in sehr geringem Masse entstehen. Durch Addition von Gleichung (1) und (3) erhält man die Bruttogleichung der Formiatoxydation in neutraler Lösung:

$$2MnO_4' + 3HCO_2' + 3H_2O = 2Mn(OH)_4 + 2CO_3'' + HCO_3'.$$

Nach Skrabal und Preiss[1]) sind die durch diese Gleichung ausgedrückten stöchiometrischen Beziehungen zwischen Permanganat und Formiat nur scheinbare und bedingt durch die Beziehungen zwischen ersterem und Manganoion, die durch die Guayardsche Reaktion gegeben sind. Wäre dies tatsächlich in vollem Umfange der Fall, so müsste es gelingen, den Verlauf unserer Reaktion in neutraler Lösung durch Zusatz stark komplexbildender Anionen zu stören, bzw. müssten analog wie bei der Volhardschen Reaktion in schwach saurer Lösung auch bei unserer Reaktion in neutraler Lösung Unterschreitungen des Oxydationswertes des vierwertigen Mangans festzustellen sein, da ja Manganihydroxyd unter diesen Bedingungen bereits beständig ist. Dies ist jedoch, wie weiter unten näher ausgeführt wird, nicht der Fall.

In neutraler Lösung treten auch andere Spaltungsreaktionen des Anions MnO_4''' in den Bereich der Möglichkeit. Während Manganat unter diesen Bedingungen bei gleichzeitiger Entstehung von Hydroxylionen bereits vorübergehend beständig zu werden beginnt, ist dies für das Manganit-Manganat aus energetischen Gründen noch nicht anzunehmen. Vielmehr kann in neutraler Lösung eine Spaltung des letzteren in Permanganat und Manganikomplex bzw. in Manganat und Mangansuperoxydhydrat eintreten. Da alle diese Reaktionen erfahrungsgemäss unmessbar rasch verlaufen, können sie als Folgereaktionen die Reaktionsordnung nicht beeinflussen. Aus diesem Grunde lässt sich

[1]) Skrabal und Preiss, loc. cit., S. 531 ff.

auch nicht feststellen, inwieweit solche Reaktionen im Verlaufe der Permanganatreduktion in neutraler Lösung tatsächlich stattfinden.

Die Frage, ob in neutraler Lösung noch Manganiionen entstehen, lässt sich nicht mit voller Sicherheit entscheiden. Infolge des wenig charakteristischen Absorptionsspektrums der Manganiformiate kann auch eine spektroskopische Untersuchung des Reaktionsgemisches darüber keinen Aufschluss geben. Die meist niedrigeren Geschwindigkeitskoeffizienten am Reaktionsbeginn, welche besonders in sehr verdünnten Lösungen nahezu immer zu beobachten sind und die braunroten, im Laufe der Reaktion kurz nach Beginn derselben stets auftretenden Farbentöne sprechen für die intermediäre Bildung von Manganikomplexen. Dagegen spricht, dass es auch durch Zusatz stark komplexbildender Salze in grossem Überschuss nicht gelingt, den Reaktionsverlauf zu stören, bzw. unter den Oxydationswert des vierwertigen Mangans herunterzukommen. Zahlreiche diesbezügliche Versuche, die wir unter Zusatz leicht mit Manganiionen komplexbildender Salze anstellten, hatten immer das gleiche negative Ergebnis. Lediglich eine Reaktionsbeschleunigung trat ein, die sich aber, wie aus Tabelle 7 ersichtlich ist, stets in den Grenzen der Neutralsalzkatalysen anderer Oxydationsreduktionsprozesse hielt.

Tabelle 7.

$0.001\ MnO_4'$. $0.0015\ HCO_2'$. $n\ F'$. $t = 17.0^{\circ}$.

n	0.000	0.010	0.100	Mole pro Liter
Konstantenmittelwerte . . .	34.4	39.5	54.9	

Auch bei noch zehnmal höheren Zusätzen von Fluorid liess sich kein Unterschreiten des Oxydationswertes von Mangansuperoxyd feststellen, das unbedingt eintreten müsste, wenn Manganiionen in grösserer Menge intermediär entstehen würden und dann ein merkbarer Teil des Endproduktes nach der Gleichung:

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,OH' = Mn^{\cdot\cdot} + Mn(OH)_4$$

entstehen würde. Jedenfalls also spielen in neutraler Lösung Manganiionen keine für den Reaktionsverlauf massgebende Rolle. Sie müssten bei ihrer intermediären Bildung nach folgendem Schema weiter reagieren:

$$Mn(HCO)_5'' \rightleftarrows 5\,HCO_2' + Mn^{\cdot\cdot\cdot} \; \ldots\ldots\ \text{Gleichgewicht,}$$
$$2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 4\,OH' = Mn^{\cdot\cdot} + Mn(OH)_4 \; \ldots\ \text{unmessbar rasch,}$$
$$MnO_4' + 4\,Mn^{\cdot\cdot} + 4\,H_2O = 5\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 8\,OH' \; \ldots\ \text{unmessbar rasch,}$$
$$2\,Mn^{\cdot\cdot\cdot} + HCO_2' + 2\,OH' = 2\,Mn^{\cdot\cdot} + HCO_3' + H_2O \; \ldots\ldots\ \text{rasch.}$$

In ganz untergeordnetem Masse käme in diesem Falle, wie bereits erwähnt, wohl auch die Reaktion:

$$Mn^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,OH' = Mn(OH)_3$$

die hydrolytische Fällung des dreiwertigen Mangans in Betracht, deren Verlauf bereits von Deiss[1]) als Ursache von Störungen bei der Mangantitration nach Volhard-Wolff erkannt wurde.

Die einzige Möglichkeit, hier Klarheit zu schaffen, besteht in der Feststellung der Rolle der Wasserstoff- und Hydroxylionen durch Leitfähigkeitsmessungen während des Reaktionsverlaufes. Dies soll in nächster Zeit auch versucht werden.

Der Temperaturkoeffizient der in neutraler Lösung gemessenen Reaktion beträgt **1·88**, ist also durchaus normal und stimmt nahezu mit dem für schwach saure Lösung erhaltenen überein. Er wurde aus dem Konstantenmittelwert des in Tabelle 3 angegebenen Versuches und aus einem völlig gleichartig angesetzten, bei der Temperatur von 26·75° ausgeführten Versuche gerechnet, der einen Konstantenmittelwert von 63·8 ergab. Wir verzichten hier, wie auch bei den in Tabelle 7 angeführten Versuchen, um Raum zu sparen, auf die ausführliche Wiedergabe der Versuchsresultate. Die einzelnen Werte der Geschwindigkeitskoeffizienten während eines Versuches wiesen keinen Gang auf.

Wie aus obigem hervorgeht, bildet das Fehlen der Reduktionsgleichungen des Mangansuperoxydhydrates, das in neutraler Lösung das stabile Endprodukt der Permanganatreduktion durch Ameisensäure vorstellt und das Zurücktreten aller, in schwach saurer Lösung störender Nebenreaktionen den Unterschied im Permanganatreduktionsprozess in neutraler und schwach saurer Lösung. Dieser Unterschied ist jedoch, wie aus den in Tabelle 2 angeführten Versuchsreihen hervorgeht, nicht die Ursache einer Diskontinuität beim Erreichen der Neutralität, sondern die Reduktion des Mangansuperoxydhydrates geht nur insoweit vor sich als Wasserstoffionen vorhanden sind. Sie erfolgt in schwach saurer Lösung nur sehr langsam. Aus der für diesen Prozess verfügbaren Wasserstoffionenkonzentration lässt sich der Oxydationswert des Reaktionsproduktes bestimmen, das im Falle der Unzulänglichkeit derselben ein Gemenge von niederen Manganoxydationsstufen ist. Es sind keinerlei Anzeichen dafür vorhanden, dass unter gewissen Bedingungen die dreiwertige Manganoxydationsstufe als stabiles Endprodukt der Permanganatreduktion durch Ameisensäure in schwach

[1]) Deiss, Chem.-Ztg. **34**, 237 (1910).

saurer Lösung entsteht. Da die anfangs vorhandene Wasserstoffionenkonzentration den Oxydationswert des Endproduktes bestimmt, bzw. allein massgebend ist für die im Laufe der Reaktion reduzierte Menge von Mangansuperoxydhydrat, so hat es den Anschein, als ob Wasserstoffionen bei der Permanganatreduktion in der ersten Phase des Gesamtvorganges überhaupt nicht mitwirken würden. Das reaktionskinetische Verhalten des Permanganats und der Einfluss der Wasserstoffionen auf dasselbe, wie er in der ersten Mitteilung und in den in Tabelle 2 dieser Arbeit verzeichneten Versuchen ganz deutlich hervortritt, sprechen jedoch für eine Beteiligung der Wasserstoffionen auch bei diesem Prozess. Genauere Angaben über diesen komplizierten Einfluss können erst nach Durchführung von Leitfähigkeitsmessungen gemacht werden.

Über Bariumschwefelsäure und Bariumselensäure.

Von

Julius Meyer und Walter Friedrich.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Aus der anorg. Abteilung des chemischen Instituts der Universität Breslau.)

(Eingegangen am 24. 4. 22.)

Um unsere Kenntnisse von der überraschend grossen Ähnlichkeit zwischen Schwefel und Selen und zwischen ihren Verbindungen noch zu erweitern, haben wir unter anderem auch die Löslichkeit des Bariumselenats untersucht und mit der des Bariumsulfats verglichen. Aus dieser Untersuchung wollen wir hier einige Ergebnisse mitteilen, die das Auftreten einer Bariumselensäure beweisen und diese als der Bariumschwefelsäure sehr ähnlich hinstellen.

Bariumschwefelsäure.

E. R. Riesenfeld und H. Feld[1]) haben durch Überführungsversuche beweisen können, dass sich bei der Auflösung von Bariumsulfat in starker Schwefelsäure eine komplexe Bariumschwefelsäure bildet, welcher wohl die Formel $H_2[Ba(SO_4)_2]$ zukommt. Bei der grossen Ähnlichkeit zwischen Schwefel- und Selensäure lag die Annahme nahe, dass auch eine Bariumselensäure $H_2[Ba(SeO_4)_2]$ auftreten kann. Wir haben zunächst im Anschluss an Riesenfeld und Feld ebenfalls Überführungsversuche ausgeführt. Aber während die beiden Autoren eine 90%ige Schwefelsäure anwandten, in der sich auf 100 ccm Säure etwa 3 g $BaSO_4$ aufgelöst hatten, wurde in der vorliegenden Untersuchung auf eine gesättigte Lösung von $BaSO_4$ in möglichst starker

[1]) E. H. Riesenfeld und H. Feld, Zeitschr. f. Elektrochemie **26**, 286 (1920).

H_2SO_4 Wert gelegt. Durch Einleiten von SO_3-Dämpfen wurde die Konzentration der käuflichen etwa 90%igen reinen Schwefelsäure auf 97·86% erhöht. Mit dieser konzentrierten H_2SO_4 wurde dann reines $BaSO_4$ im Thermostaten in mehreren Versuchsreihen 96 Stunden lang bei 25° geschüttelt. Nach dem Absetzen des ungelösten, suspendierten $BaSO_4$ wurden je 4 ccm der gesättigten, klaren Lösung in viel destilliertes Wasser gegeben, so dass das gelöste $BaSO_4$ ausfiel und gewogen werden konnte. Es ergaben sich so in 4 ccm Lösung bei

Versuch 1 (bei 5° angesetzt . . . . . . 0·5835 g $BaSO_4$
„ 2 (bei 80° angesetzt) . . . . . 0·6103 g $BaSO_4$
„ 3 (bei Zimmertemperatur angesetzt) 0·5969 g $BaSO_4$.

Demnach lösen 100 ccm 97·86%iger Schwefelsäure bei 25° 14·91 g $BaSO_4$.

Diese Lösung wurde in einen Überführungsapparat gebracht, der dem von Riesenfeld und Feld gebrauchten nachgebildet war. Damit sich beim Füllen des Apparates im Verbindungsrohr, vor allem im Glashahne des Verbindungsrohres keine Luftblasen festsetzen und den Stromdurchgang erschweren, haben wir das Verbindungsrohr zwischen den beiden Überführungsgefässen etwas nach oben gebogen, so dass die Luftblasen durch den herausgezogenen Glashahn leicht entfernt werden können. Als Elektroden dienten Platinbleche, der Strom wurde mit 70 Volt einer Batterie entnommen. Die Lösung erwärmte sich infolge des von ihr geleisteten Widerstandes ganz erheblich, was grosse Stromschwankungen verursachte. Der Überführungsapparat wurde daher gut gekühlt, wodurch eine sehr gleichmässige Stromstärke erzielt wurde, die in kurzen Zeitabständen abgelesen und registriert wurde. Nach Schluss des Stromdurchgangs wurden mit der Pipette genau abgemessene Mengen der Lösung herausgenommen, in viel destilliertes Wasser gegeben, so dass das ausgefällte $BaSO_4$ abfiltriert und zur Wägung gebracht werden konnte. Die Übereinstimmung der verschiedenen Versuche war gut.

Zeit: 5·5 Stunden bei 262·5 Milliampere. Mittlere Stromstärke gleich 1444 Milliampere-Stunden.

	In 4 ccm waren enthalten g $BaSO_4$		Differenz
	vorher	nachher	
Anodenlösung . .	0·2986	0·3015	+0·0029
Kathodenlösung .	0·2986	0·2964	−0·0022

Demnach wurden durch 2 F 0·0041 Mol $BaSO_4$ zur Anode übergeführt.

Damit hatten wir in Übereinstimmung mit den Versuchen von Riesenfeld und Feld gefunden, dass das Ba bei der Elektrolyse nicht zur Kathode, sondern als komplexes Anion zur Anode wandert. Ausserdem fanden wir noch eine andere, in die Augen fallende Bestätigung der komplexen Natur der Bariumschwefelsäure. Als nach der Elektrolyse Anolyt und Katholyt durch Schliessen des Glashahnes getrennt worden waren, schied sich nach 48stündigem Stehen bei Zimmertemperatur (allerdings im Winter!) an der Elektrode in der Anodenflüssigkeit eine kristalline Masse in dünnen, 4—5 mm langen, weissen Nadeln ab, die, auf Ton abgedrückt, im Exsikkator von H_2SO_4-Resten befreit und getrocknet wurden. An der Luft waren diese Kristalle nicht beständig, da sie rasch Wasser anzogen und unter Abscheidung eines weissen Pulvers zerfielen. Zur Analyse wurde eine abgewogene Menge in viel destilliertes Wasser gegeben und das abgeschiedene $BaSO_4$ zur Wägung gebracht. Aus dem Filtrate wurde dann die freie Schwefelsäure mit $BaCl_2$ ausgefällt. Es ergaben 0·0604 g Salz 0·0411 g $BaSO_4$ und nochmals 0·0176 g H_2SO_4; ferner ergaben 0·0589 g Salz 0·0402 g $BaSO_4$ und 0·0171 g H_2SO_4. Für $H_2[Ba(SO_4)_2]$ berechnen sich 70·4% $BaSO_4$ und 29·6% H_2SO_4, während 68·1% und 68·3% $BaSO_4$ und 29·2% und 29·0% H_2SO_4 gefunden wurden. Es hatte sich also an der Anode feste Bariumschwefelsäure ausgeschieden, da infolge der Überführung durch den elektrischen Strom dort eine Übersättigung der bereits gesättigten Lösung eingetreten war. Einige Versuche, die komplexe Bariumschwefelsäure durch Abkühlen einer heiss mit $BaSO_4$ gesättigten 97%igen Schwefelsäure zu erhalten, hatten nicht das gewünschte Ergebnis. Durch anodische Überführung jedoch konnte die Bariumschwefelsäure leicht im festen Zustande erhalten werden. Dass man die $H_2[Ba(SO_4)_2]$ oder, in früherer Bezeichnungsweise, das saure Bariumsulfat $Ba(HSO_4)_2$ auch durch Eindampfen der Lösungen erhalten kann, ist schon lange bekannt[1]).

Bariumselensäure.

Die grosse Ähnlichkeit zwischen dem Schwefel und dem Selen erfährt eine neue Bestätigung durch das Auffinden der Bariumselensäure $H_2[Ba(SeO_4)_2]$. In einer 99·5%igen Selensäure, die nach dem

[1]) Schultz, Pogg. Ann. **133**, 146 (1868); Berzelius, Pogg. Ann. **46**, 241; Struve, Zeitschr. f. analyt. Chemie **9**, 34; vgl. auch Kendall und Davidson, Journ. Amer. Chem. Soc. **43**, 979 (1921).

von Jul. Meyer und H. Moldenhauer[1]) angegebenen und von V. Stateczny[2]) verbesserten Verfahren hergestellt worden war, wurde $BaSeO_4$ aufgelöst und die klare Lösung dann in einen kleineren Überführungsapparat gebracht, dessen Masse in Fig. 1 wiedergegeben sind.

Die Grössenverhältnisse sind absichtlich kleiner als bei dem soeben gebrauchten Apparate von Riesenfeld und Feld gehalten, um einerseits geringere Mengen der immerhin noch kostbaren Selensäure zu verbrauchen und um andererseits ein besseres Füllen des Apparates zu ermöglichen. Als Elektroden wurden 1·5 mm starke Platindrähte verwendet. Als Stromquelle diente wiederum die Batterie mit 70 Volt. Die Selensäure-Bariumselenatlösungen wurden vor und nach der Elektrolyse in mehreren Bestimmungen analysiert, indem abgemessene

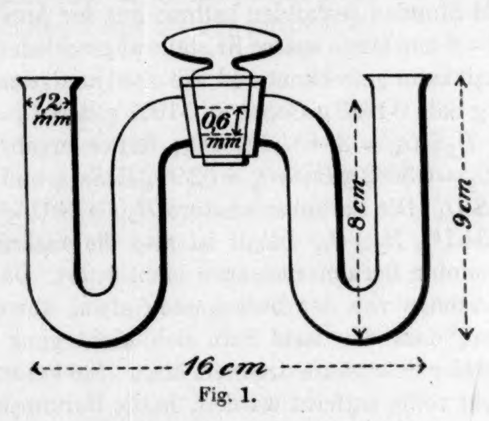


Fig. 1.

Mengen in heisse verdünnte Schwefelsäure gegeben wurden. Hier setzt sich das Bariumselenat quantitativ in $BaSO_4$ um, das ausfällt und nach längerem Erhitzen abfiltriert und gewogen werden kann. Die Überführungsversuche lieferten folgendes Ergebnis:

Zeit: 3 Stunden bei einer mittleren Stromstärke von 348·5 Milliampere gleich 1045 Milliampere-Stunden.

	In 4 ccm waren enthalten g $BaSeO_4$		Differenz
	vorher	nachher	
Anodenlösung . .	0·6615	0·6705	+ 0·0090
Kathodenlösung .	0·6615	0·6483	− 0·0132

[1]) Jul. Meyer und H. Moldenhauer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **116**, 193 (1921).

[2]) V. Stateczny, Diss. Breslau 1922.

Durch 2 F sind demnach 0·00161 Mol $BaSeO_4$ zur Anode übergeführt worden. Der erheblich grössere Verlust an Bariumselenat in der Kathodenlösung gegenüber der Zunahme an der Anode ist wohl darauf zurückzuführen, dass die Reaktion an der Kathode hier viel komplizierter verläuft, weil infolge der reduzierenden Wirkung des abgeschiedenen Wasserstoffes reichliche Mengen von elementarem Selen abgeschieden werden. Immerhin steht aber fest, dass bei der Elektrolyse das Ba nach der Anode wandert, und zwar zugleich mit der Selensäure, so dass also eine komplexe Verbindung zwischen beiden vorliegen muss. Dieser Beweis für das Vorhandensein der komplexen Bariumselensäure wurde wiederum vervollständigt, nachdem die elektrolysierten Anolyten und Katholyten durch den Glashahn getrennt worden waren und 24 Stunden gestanden hatten: aus der Anodenlösung hatten sich dünne, 4—6 mm lange weisse Kristalle abgeschieden, die auf Ton gedrückt, im Exsikkator getrocknet und wie oben analysiert wurden. Es ergaben 0·3127 g Salz 0·1623 g $BaSO_4$ = 0·1951 g $BaSeO_4$ = 62·4 % $BaSeO_4$ und 0·1058 g H_2SeO_4 = 33·8 % H_2SeO_4; ferner ergaben 0·6303 g Salz 0·3296 g $BaSO_4$ = 0·3962 g $BaSeO_4$ = 62·9 % $BaSeO_4$ und 0·2149 g H_2SeO_4 = 34·1 % H_2SeO_4. Die Bariumselensäure $H_2[Ba(SeO_4)_2]$ verlangt 65·9 % $BaSeO_4$ und 34·1 % H_2SeO_4. Damit ist also die auskristallisierte Masse mit der vermuteten Bariumselensäure identifiziert. Dass die gefundene Bariumselenatmenge von der berechneten etwas abweicht, ist darauf zurückzuführen, dass das feste Salz sich nicht ganz quantitativ von anhaftender freier Selensäure trennen lässt. Sie konnte trotz aller Bemühungen nicht völlig entfernt werden, da die Bariumselensäure ebenso wie die Bariumschwefelsäure in allen versuchten anorganischen und organischen Lösungsmitteln zerfällt. Schon wegen der grossen Kristallisationsfähigkeit der Selensäure machte die Isolierung der Bariumselensäure im Gegensatz zu der Bariumschwefelsäure grössere Schwierigkeiten.

Die komplexe Bariumselensäure lässt sich ziemlich leicht im festen Zustande gewinnen, wenn man $BaSeO_4$ 72 Stunden in reiner geschmolzener Selensäure schüttelt. Beim Abkühlen der trüben Lösung auf Zimmertemperatur setzt sich das nichtgelöste $BaSeO_4$ bald zu Boden und es tritt Erstarrung ein. Am Boden liegt das schwere, ungelöste Bariumselenat. Darüber kristallisiert eine Schicht von Bariumselensäure aus, über welcher, zunächst noch flüssig, die natürlich auch noch etwas $BaSeO_4$ enthaltende Selensäure steht, bis auch diese auskristallisiert. Die drei Schichten waren auch im festen Zustande deutlich voneinander zu unterscheiden, da die Bariumselensäure viel dichter als die darüber befindliche Selensäure kristallisiert.

Zusammenfassung.

1. In 100 ccm einer 97·86 $^0/_0$ igen Schwefelsäure lösen sich bei 25° 14·91 g $BaSO_4$ zu Bariumschwefelsäure $H_2[Ba(SO_4)_2]$ auf.

2. Durch elektrolytische Überführung konnte diese Bariumschwefelsäure im Anodenraum so angereichert werden, dass sie auskristallisierte. Ihre Zusammensetzung entsprach der Formel $H_2[Ba(SO_4)_2]$.

3. Durch Überführungsversuche wurde gezeigt, dass beim Auflösen von Bariumselenat in Selensäure eine komplexe Bariumselensäure $H_2[Ba(SeO_4)_2]$ entsteht und sich im Anolyten anreichert, so dass sie dort auskristallisiert.

4. Dieselbe feste Säure wurde auch durch Schütteln von überschüssigem Bariumselenat in konzentrierter Selensäure und durch vorsichtiges Erstarrenlassen der Lösung erhalten.

Über die Geschwindigkeit chemischer Umwandlungen fester Stoffe.

Von

C. N. Hinshelwood und E. J. Bowen.

(Eingegangen am 21. 5. 22.)

In ihrer Abhandlung „Über die Zerfallgeschwindigkeit des Silberpermanganats“[1]) beschreiben die Herren Sieverts und Theberath Versuche, über welche sie sich folgenderweise äussern: „Um eine theoretische Deutung zu gewinnen, wird es nötig sein, weitere Untersuchungen über die Geschwindigkeiten von Reaktionen an festen Stoffen anzustellen.“

Es sei uns gestattet zu sagen, dass solche Untersuchungen von uns schon ausgeführt worden sind. Auf Grund einer Reihe von Versuchen über die Zerfallgeschwindigkeit von Kalium- und Silberpermanganat, Tetranitroanilin, Ammoniumbichromat und von festen Lösungen von Kaliumpermanganat in überchlorsaurem Kalium haben wir in zwei Abhandlungen[2]) die allgemeinen Grundsätze festgelegt, nach welchen solche chemische Zersetzungen im festen Zustande stattfinden.

Da diese Versuche und theoretischen Betrachtungen schon vor einem Jahr veröffentlicht worden sind, genügt es wohl, einige Bemerkungen über unsere Ergebnisse zu machen, insofern dieselben zur Deutung der von den Herren Sieverts und Theberath beschriebenen Beobachtungen beitragen.

Das Wesentliche besteht darin, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit durch die Oberfläche der Kristalle bestimmt wird. Die beobachtete

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **100**, 463 (1922).

[2]) Phil. Mag. **40**, 569 (1920) und Proc. Roy. Soc. London (A) **99**, 203 (1921); vgl. Journ. Chem. Soc. **118**, 721 (1921).

Beschleunigung der Umwandlung stammt nicht im allgemeinen von einer rein chemischen „Autokatalyse“, sondern vielmehr von dem während der Reaktion durch Verwitterung und Auseinanderfallen der Kristalle hervorgerufenen Zuwachs der Oberfläche her. Bei Kaliumpermanganat kann man z. B. die scheinbare Autokatalyse durch vorheriges Zerreiben bis auf ein geringes Mass herabdrücken. Dass verschiedene Präparate voneinander abweichende Werte geben, steht offenbar auch mit der veränderlichen Kristallgrösse im Zusammenhang. Dass Bimssteinzusätze (welche vermutlich mit dem Permanganat zusammengerieben worden sind) die Zersetzungsgeschwindigkeit und zwar überwiegend die Anfangsgeschwindigkeit beeinflussen, ist ähnlich zu deuten.

Ausführliche Erörterungen über die Kinetik solcher Reaktionen sind in den oben erwähnten Abhandlungen zu finden. Die Anwendbarkeit der für eine homogene Reaktion gültigen Gleichung lässt sich nicht allgemein annehmen (man vgl. besonders die von uns berichteten Versuche an Tetranitroanilin, wo die Heterogenität des Systemes, in welchem sich die Reaktion abspielt, der Reaktionskurve eine ausgeprägt eigenartige Form gibt).

Der anomale Temperatureinfluss, welchen man bei Reaktionen an festen Stoffen beobachtet, lässt sich auf Grund physikalischer Einflüsse erklären, da die Temperatur nicht nur die Oberflächenzersetzungsgeschwindigkeit, sondern auch die Leichtigkeit beeinflusst, mit welcher die Reaktion sich von der Oberfläche der Kristalle ins Innere fortpflanzt.

Oxford, im Mai 1922.

Bücherschau.

Raum, Zeit, Materie von H. Weyl. Vorlesungen über allgemeine Relativitätstheorie. 4. Auflage. Berlin 1921, J. Springer. Preis M. 72.—.

Das Weylsche Buch nimmt auch in der vierten Auflage unter der grossen Literatur des Relativitätsprinzipes eine einzigartige und zwar die erste Stelle ein. Nicht nur ist es die einzige wissenschaftliche Gesamtdarstellung, die systematisch und von den mathematischen und physikalischen Elementen beginnend die Theorie aufbaut und selbständig fortsetzt [1]), sondern es stellt auch ein beispielloses erkenntnistheoretisches mathematisches und physikalisches Material in den Dienst eines grossen Zieles: „Ich bin verwegen genug zu glauben, dass die Gesamtheit der physikalischen Erscheinungen sich aus einem einzigen universellen Weltgesetz von höchster mathematischer Einfachheit herleiten lässt" (1918) [2]).

Aber diese Einheitlichkeit der Naturauffassung ist hier nicht nur philosophisches Postulat, sondern in nüchterner Arbeit, der diese Aussicht nur zum regulativen Prinzip dient, wird ermittelt, wie weit man heute bestenfalls zu ihr vordringen kann. Die neue Auflage schliesst hierbei vorsichtiger und kritischer als die früheren. — Eine universelle Richtung und philosophische Interessen machen sich in dieser ebenso wie in anderen Schriften des Verf. geltend. Indessen handelt es sich hierbei nicht um die vom Verf. nachdrücklichst bekämpfte Mischung von Formalismus, Psychologismus und naivem Realismus; es werden nicht etwa die innerhalb einer wissenschaftlichen Disziplin berechtigten Methoden und Begriffsbildungen über deren Kreis hinaus gewaltsam ausgedehnt. Hier liegt vielmehr „Philosophie als strenge Wissenschaft" zugrunde; weniger um die Metaphysik als um die logische Arbeit dieser jungen Spezialwissenschaft handelt es sich. Man begreift so, dass Weyl mit grosser Ausschliesslichkeit sich Husserl zum Führer wählt, den Philosophen, der seinerseits den Wert des logischen Gehaltes moderner Mathematik und Naturwissenschaft erkannt und sich dienstbar gemacht hat. Die übrigen Kategorienlehren sind, scheint es, soweit sie überhaupt auf die mathematisch-physikalische Begriffsbildung verständnisvoll Bezug nehmen, nicht so durchgearbeitet [3]), dass sie den Anschluss an die Logik der exakten Wissenschaften und eine erfolgreiche Weiterarbeit darin gestatten, wie sie Weyl in einigen Fragen der Husserlschen Logik gelungen ist. Die erkenntnistheoretischen Interessen nehmen keinen eigenen Abschnitt in dem Buche ein; sie äussern sich u. a. in einer Kritik und Weiterbildung der Grundbegriffe; ein paar

---

[1]) Der zweite Band des Laueschen Lehrbuches verfolgt ähnliche Ziele, betont aber vorwiegend die physikalische und experimentelle Seite der Theorie.

[2]) Reine Infinitesimalgeometrie in Math. Zeitschr. **2**, 385.

[3]) Dies ist hier besonders im Hinblick auf die Kategorienlehre von Emil Lask u bedauern.

herausgegriffene Beispiele hierfür sind etwa Substanz- und Materiebegriff; die mechanische Kraft als „leeres Schema", nicht als Wortdefinition wie bei Kirchhoff; Intensitäts- und Quantitätsgrössen; kausaler bzw. funktionaler Zusammenhang und Statistik; Beharrung und Einstellung.

In mathematischer Hinsicht ist durch einen Paragraphen über die gruppentheoretische Auffassung der Raummetrik eine Lücke der früheren Auflagen ausgefüllt. Die hier gegebene der Form nach klassische Darstellung bringt das sog. Raumproblem, soweit es ein Kontinuum voraussetzt, zu einem merklichen Abschluss. Er gipfelt in dem Satze, dass die pythagoreischen Mannigfaltigkeiten, das sind die mit quadratischer Grundform ausgestatteten, die einzigen sind, die gewissen axiomatisch festgelegten und mit dem „Wesen" des Raumes verknüpften Grundtatsachen der Anschauung genügen. Alle anderen etwa Raum genannten stetigen Punktmannigfaltigkeiten müssten also gegen diese Axiome verstossen.

Die Hauptänderungen der vierten Auflage liegen auf physikalischem Gebiete. Da wird einmal der Zusammenhang der allgemeinen Relativitätstheorie mit der Erfahrung ausführlicher erörtert. Ausser dieser nur didaktisch belangreichen Vervollkommnung ist eine tiefgehende Änderung vorgenommen worden: es wird der Feldtheorie der Materie eine neue Agenstheorie an die Seite gestellt, die aber nichts mit einer Rückkehr zur Substanzvorstellung zu tun hat. Ihren Inhalt mit wenigen Worten zu kennzeichnen, ist ohne mathematischen Apparat nicht möglich; es mag in dieser Hinsicht auf die Arbeiten des Verf. (Ann. d. Physik **65**, 541 und Physik. Zeitschr. **22**, 473) verwiesen werden, und ein paar Schlagworte müssen hier genügen.

Einstein hat in der allgemeinen Relativitätstheorie „dem Raum den letzten Rest physikalischer Gegenständlichkeit genommen". Fortan sind die Koordinaten nicht mehr beobachtbare Entfernungen, sondern jeder anschaulichen Bedeutung bare, willkürliche Benennungen der Raumzeitpunkte, die nur den noch beibehaltenen stetigen Zusammenhang des Raumes zum mathematischen Ausdruck bringen. Diesen Gedanken, mit dem der verhältnismässig anthropomorphe Kosmos der Newtonschen Mechanik aufgegeben ist, nutzt Weyl folgerichtig weiter aus. Einstein war im wesentlichen durch den Widerstreit von Mechanik und Elektrodynamik zum speziellen, durch die Gleichheit von schwerer und träger Masse zum allgemeinen Relativitätsprinzip gelangt. Es waren die bekannten Experimente der Anlass oder die Bestätigung seiner Ideen, deren Hauptleistung freilich in der kühnen Preisgabe des Begriffes der Gleichzeitigkeit und der dadurch bedingten mathematischen Einfachheit und Vereinheitlichung des Weltbildes liegt. Experimente stehen nun für das Weylsche erweiterte Relativitätsprinzip und für die neue Theorie der Materie bisher noch nicht zur Verfügung. An vereinheitlichender Kraft tritt aber die erweiterte Relativitätstheorie der Einsteinschen ebenbürtig zur Seite. Denn wie diese durch den Übergang zur Riemannschen Geometrie, also durch die Leugnung der ferngeometrischen Richtungsübertragung in den Komponenten des affinen Zusammenhangs diejenigen des Gravitationsfeldes erblickt, so ergibt der Übergang zur Weylschen reinen Infinitesimalgeometrie, d. h. die Leugnung der ferngeometrischen Längenübertragung, in den Komponenten des metrischen Zusammenhangs das Viererpotential und die Grundgleichungen der Elektrodynamik. Damit ist allein in der metrischen Grundform und dem metrischen Zusammenhang das Schema der Zustandsgrössen gewonnen, in das die weiteren, jetzt die eigentlichen Naturgesetze, ihren Einzug halten können und zwar möglichst als Lagrangesche Ableitungen einer Wirkungsgrösse, für deren Auswahl die Willkür durch die Forderung der Koordinaten- und der Eichinvarianz überraschend stark eingeschränkt wird. Die Ansätze für die Wirkungsgrösse sind nun

auch entscheidend für die Theorie der Materie. Der unverbindliche Versuch, den Weyl macht, vielleicht der einzig mögliche, ist nur zum Teil erfolgreich, aber durch die Einfachheit der Voraussetzungen, z. B. in der Herleitung des kosmologischen Gliedes der Einsteinschen Theorie überlegen. — Kennzeichnend für die Ausnutzung abstrakter mathematischer Begriffsbildung ist die Deutung der Materie als Grenzsingularität des Feldes. Die Masse wird im Gegensatz zur Mieschen Theorie als Fluss des Gravitationsfeldes durch eine hinreichend grosse Kugel erklärt, in deren Inneren das Gravitationsfeld Singularitäten hat; dies erweist sich als möglich. Da solche selbst aber physikalisch nicht zu deuten sind, so werden die singulären Stellen aus dem Raume bzw. der vierdimensionalen Raumzeitwelt herausgeschnitten. Der Raum wird damit zu einem offenen, er erhält Ränder im Sinne der Topologie. Nach Eintragung einer Metrik treten die Ränder aber nicht in Erscheinung, da dort das Gravitationspotential, d. h. auch die metrische Grundform singulär wird.

Dass die neue Theorie noch nicht völlig befriedigt — so wenig wie ihre Vorgänger — dass sie abgesehen von kaum überwindlichen Integrationsschwierigkeiten noch Unklarheiten in sich birgt, ist nicht zu leugnen; sie befindet sich noch in der Entwicklung. Ein Vorteil gegenüber der Mieschen Theorie, die allein das Feld kennt, liegt vielleicht darin, dass sie der Quantentheorie freien Raum in dem dargelegten System der Physik schafft. Ob und wie dieser ausgefüllt werden kann, steht freilich noch dahin, denn „vor allem hängt die dunkle Wolke aller jener Erscheinungen, mit denen wir uns heute notdürftig vermittels des Wirkungsquantums auseinandersetzen, über dem Land der physikalischen Erkenntnis, wer weiss, welch neuen Umsturz drohend“ (S. 192).

Noch sei hervorgehoben, dass Weyl im wesentlichen von den als exakt gültig postulierten Naturgesetzen handelt. Um die aus ihnen entwickelte Theorie auf die Erfahrungsergebnisse anzuwenden, die sogenannten phänomenologischen Gesetze aus ihnen zu gewinnen, bedarf es im allgemeinen der Vermittlung der Statistik, die als gleichberechtigtes und unabhängiges Erkenntnisprinzip der Kausalität koordiniert wird. So bezieht sich z. B. die Theorie der Materie nur auf die Elektronen.

„Vielleicht sind wir, so heisst es § 34, den eben angestellten Betrachtungen nachhängend, allzusehr den Lockungen einer sich ins Leere emporschwingenden Phantasie gefolgt. Doch helfen sie verdeutlichen, was alles auf Grund der neu gewonnenen Auffassungen über Raum und Zeit im Bereiche der Möglichkeit liegt“. — Es kann nicht fehlen, dass bei der Fülle neuer strittiger Gedanken, die oft mit grosser Impulsivität verfolgt werden, mancher, auch wenn er die Mittel zum Verständnis des Buches an der Hand hat, in Einzelfragen — mathematische ausgenommen — anderer Meinung ist. Aber auch wer die hinter dem Ganzen verborgene Grundstimmung, jenen Zusammenschluss von Logik, Mathematik und Physik als phantastisch oder noch nicht spruchreif ablehnt, wird sich der glänzenden systematischen Darstellung gesicherter geometrischer und physikalischer Ergebnisse freuen. Denn als Lehrbuch wie als Forschungsbuch ist das Werk nicht eine Gelegenheitsschrift sondern offenbar in dem Zusammenhang einer Lebensarbeit tief verwurzelt. *T.*

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.

ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

ARRHENIUS-Stockholm, BECKMANN-Berlin, BERTHELOT-Paris, BREDIG-Karlsruhe, BRÜHL-Heidelberg, COHEN-Utrecht, GOLDSCHMIDT-Kristiania, GULDBERG-Kristiania, GUYE-Genf, HABER-Berlin, HANTZSCH-Leipzig, HORSTMANN-Heidelberg, LANDOLT-Berlin, LE BLANC-Leipzig, LE CHATELIER-Paris, LEHMANN-Karlsruhe, MENDELEJEFF-St. Petersburg, MENSCHUTKIN-St. Petersburg, L. MEYER-Heidelberg, V. MEYER-Heidelberg, NERNST-Berlin, NILSON-Stockholm, NOYES-Pasadena, PETTERSSON-Stockholm, PFAUNDLER-Graz, RAMSAY-London, RAOULT-Grenoble, RICHARDS-Cambridge, SCHIFF-Modena, SPRING-Lüttich, STOHMANN-Leipzig, THOMSEN-Kopenhagen, THORPE-London, WAAGE-Kristiania, WALDEN-Rostock, WEGSCHEIDER-Wien

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN UND **C. DRUCKER**

BAND 102

MIT 65 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H.

1922